



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**VÝVOJ MIKROSTRUKTURY POKROČILÝCH OXIDOVÝCH  
KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ PŘI RYCHLÉM SLINOVÁNÍ**

THE MICROSTRUCTURE EVALUATION OF ADVANCED OXIDE CERAMICS DURING FAST SINTERING

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Vladimír Prajzler**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**prof. RNDr. Karel Maca, Dr.**

**BRNO 2017**

# Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství  
Student: **Bc. Vladimír Prajzler**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Materiálové inženýrství  
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Karel Maca, Dr.**  
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## **Vývoj mikrostruktury pokročilých oxidových keramických materiálů při rychlém slinování**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Student provede sérii experimentů rychlého slinování pokročilých keramických materiálů ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , ...) a bude studovat vývoj jejich mikrostruktury v závislosti na materiálových a procesních parametrech.

### **Cíle diplomové práce:**

Student na základě provedených experimentů popíše vliv objemu vzorku, tepelné vodivosti keramického materiálu a rychlosti ohřevu na kinetiku slinování a vývoj mikrostruktury pokročilých oxidových keramických materiálů při extrémně vysokých rychlostech ohřevu (až  $1000^\circ C/min$ ).

### **Seznam doporučené literatury:**

RAHAMAN, M. N. Sintering of Ceramics. CRC Press, 2007

SALAMON, D., MACA, K., SHEN, Z. Rapid sintering of crack-free zirconia ceramics by pressure-less spark plasma sintering. Scripta Materialia. 2012, roč. 66, č. 11, s. 899-902.

SALAMON, D., KALOUSEK, R., ZLÁMAL, J., MACA, K. Role of conduction and convection heat transfer during rapid crack-free sintering of bulk ceramic with low thermal conductivity. Journal of the European Ceramic Society. 2016, roč. 36, č. 12, s. 2955-2959.

CHEN, D. J., MAYO, M. J. Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline  $ZrO_2$ -3 mol%  $Y_2O_3$ . Journal of the American Ceramic Society. 1996, roč. 79, č. 4, s. 906-912.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá vlivem rychlého beztlakého slinování na vývoj mikrostruktury pokročilých keramických materiálů, a to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a t- $\text{ZrO}_2$  (dopovaného 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) s velikostí částic od 60 nm do 270 nm. Vysoké a řízené rychlosti ohřevu (až do 2000 °C/min) byly umožněny použitím speciální odporové pece s výsuvným dnem. Aplikace rychlého slinování v řádu 100-200 °C/min umožnila přípravu hutných objemných těles bez viditelných defektů i trhlin. Vyšších hustot bylo dosaženo u slinutých vzorků připravených vyšším lisovacím tlakem, přičemž v řádu desítek minut byly připraveny vzorky s relativní hustotou vyšší než 99 % jak z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tak i ze  $\text{ZrO}_2$ , který se vyznačuje velmi nízkou hodnotou tepelné vodivosti. Odlišné chování vykazoval pouze TZ-3Y materiál, u kterého při rychlosti ohřevu větší než 10 °C/min vznikala gradientní core-shell struktura s hutným povrchem a porézním středem tělesa. V této práci bylo prokázáno, že přítomnost core-shell struktury není primárně způsobena teplotním gradientem vznikajícím při rychlém ohřevu. Její vznik je podmíněn přítomností nečistot, pravděpodobně na bázi chlóru, které po uzavření všech povrchových pórů způsobují nárůst tlaku uvnitř slinovaného tělesa a brání tak jeho dalšímu smršťování. Tepelným zpracováním keramického polotovaru při 1000 °C po dobu 10 hod před samotným rychlým slinováním byl tento jev eliminován a i u tohoto materiálu bylo dosaženo až 99,9 % teoretické hustoty.

### Klíčová slova

rychlé slinování,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tetragonální  $\text{ZrO}_2$ , bezdefektní struktura, core-shell struktura

## ABSTRACT

The diploma thesis deals with influence of fast pressure-less sintering on the microstructure of advanced ceramic materials, namely  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and tetragonal  $\text{ZrO}_2$  (doped by 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) with particle sizes ranging from 60 nm to 270 nm. Fast and controlled heating rate was enabled by utilization of the special superkanthal furnace with moving sample holder. Defect-free bulk and dense samples were prepared using heating rates in order of 100-200 °C/min. Higher densities reached the samples pressed by higher pressures; the specimens with densities higher than 99 % t.d. were prepared within tens of minutes for alumina as well as for zirconia with very low thermal conductivity. Different behavior was observed only for material TZ-3Y, which exhibited core-shell structure with dense surface and porous centre after sintering at heating rates higher than 10 °C/min. It was shown in this work that such behavior was not primarily caused by the high thermal gradient resulting from high heating rates. Its creation was probably caused by chlorine impurities. The mechanism of desintering of these samples was described and eliminated by calcination of the samples at 1000 °C for 10 hours prior to fast sintering at 1500 °C, so even this material could be fast sintered up to 99.9 % theoretical density.

### Key words

fast sintering,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tetragonal  $\text{ZrO}_2$ , crack-free, core-shell structure

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

PRAJZLER, V. Vývoj mikrostruktury pokročilých oxidových keramických materiálů při rychlém slinování. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 57 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Karel Maca, Dr..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Vývoj mikrostruktury pokročilých oxidových keramických materiálů při rychlém slinování** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pod vedením vedoucího diplomové práce.

---

Datum

---

Bc. Vladimír Prajzler

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto vedoucímu mé diplomové práce prof. RNDr. Karlu Macovi, Dr. za cenné připomínky a rady při vypracování diplomové práce. Dále bych rád poděkoval všem dalším pracovníkům Odboru keramiky a polymerů Ústavu materiálových věd a inženýrství za pomoc, rady a podněty při zpracování tohoto tématu. Tímto také děkuji své rodině za podporu během celého studia.

## OBSAH

1	ÚVOD .....	2
2	CÍLE PRÁCE .....	3
3	TEORETICKÁ ČÁST.....	4
3.1	Technologie tvarování keramických polotovarů .....	4
3.1.1	Metody lisování .....	5
3.2	Slinovací proces .....	6
3.2.1	Hnací síla a mechanismy slinování .....	6
3.2.2	Fáze slinovacího procesu.....	8
3.3	Beztlaké techniky slinování .....	9
3.3.1	Konvenční slinování .....	9
3.3.2	Dvojstupňové slinování .....	10
3.3.3	Slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu.....	10
3.4	Slinovací technologie využívající zvýšeného tlaku .....	11
3.4.1	Lisování za horka.....	11
3.4.2	Izostatické lisování za horka .....	13
3.4.3	Slinování pomocí plazmatu .....	13
3.5	Literární rešerše rychlého beztlakého slinování .....	14
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	19
4.1	Keramické práškové materiály .....	19
4.2	Příprava keramických polotovarů .....	19
4.3	Slinování keramických polotovarů .....	19
4.4	Studium vysokoteplotního chování keramických prášků .....	20
4.5	Studium mikrostruktury .....	21
4.5.1	Relativní hustoty a porozimetrie.....	21
4.5.2	Příprava slinutých vzorků pro SEM .....	21
4.5.3	Hodnocení velikosti zrn.....	22
5	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	23
5.1	Vlastnosti keramických polotovarů .....	23
5.2	Slinování TM-DAR a AKP-30 .....	24
5.3	Slinování TZ-3YSB .....	27
5.4	Slinování TZ-3Y a TZ-3YB .....	29
5.5	Core-shell struktura u TZ-3Y vzorků lisovaných vyššími tlaky.....	31
5.5.1	Stanovení parametrů core-shell struktury.....	32
5.5.2	Faktory ovlivňující přítomnost core-shell struktury .....	33
5.6	Rozdílné chování TZ-3Y a TZ-3YB vzorků.....	38
5.7	Tepelná úprava TZ-3Y vzorků .....	41
	ZÁVĚR.....	43
	CITACE.....	45
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....	48
	SEZNAM OBRÁZKŮ .....	50
	SEZNAM TABULEK .....	52
	PŘÍLOHA.....	53

# 1 ÚVOD

Pokročilé keramické materiály jsou pro své vlastnosti, jako jsou např. vysoká tvrdost, chemická odolnost nebo vysoký bod tání, často využívány v oblasti tzv. špičkových technologií. Jejich příprava je však náročný proces a pro dosažení požadovaných vlastností finálního výrobku je zapotřebí optimalizovat všechny jeho části. Hlavním cílem je ve většině případů získat hutné těleso (tj. bez pórů) s jemnozrnnou strukturou, protože s rostoucí relativní hustotou a klesající velikostí zrna obecně roste pevnost materiálu a u keramik navíc dochází ke zlepšení specifických vlastností, např. zvýšení lomové houževnatosti u  $t\text{-ZrO}_2$  a iontové vodivosti u  $c\text{-ZrO}_2$  [1] a zlepšení optické transparentnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramik [2].

V průmyslu jsou běžně využívány komerčně vyráběné keramické prášky o předem daných parametrech, a proto lze výsledné vlastnosti a kvalitu slinutého tělesa ovlivnit zejména volbou tvarovací metody a slinovací techniky. Z hlediska možnosti automatizace a hromadné výroby keramických těles je často využíváno jednoosé lisování keramických polotovarů a slinovací metoda označovaná jako tzv. konvenční slinování. Jedná se o experimentálně nejjednodušší slinovací metodu, která se vyznačuje pomalým ohřevem na slinovací teplotu s následnou výdrží, dokud není dosaženo požadovaných vlastností slinutého tělesa. Pro většinu průmyslově používaných keramických prášků jsou známy optimální parametry slinovacího procesu (rychlost ohřevu, slinovací teplota a prodleva), které vedou k vysoké hustotě slinutého keramického tělesa. Velmi obtížné je však zabránit růstu zrn, což je zásadní nevýhoda konvenčního slinování [3].

Proto byla navržena řada metod, které vhodnou úpravou teplotního profilu během slinovacího procesu umožní potlačit hrubnutí mikrostruktury. Jedná se zejména o metodu dvojstupňového slinování [4] a slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu [5], případně jejich kombinace [6]. Jako další alternativa k těmto technikám bylo navrženo tzv. rychlé slinování [7]. Tato metoda využívá rychlého ohřevu v řádech až několik set  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  na slinovací teplotu, která je obvykle vyšší, než by byla v případě konvenčního slinování daného materiálu. V kombinaci s krátkou prodlevou je tímto zachována vysoká rychlost zhutňování během celého slinovacího procesu. Rychlé slinování může být prováděno jak v podmínkách beztlakého slinování v kontinuální odporové peci [8] nebo peci s výsuvným dnem [9, 10], tak za zvýšeného tlaku a působení elektrického pole např. ve Spark Plasma Sintering zařízení [11]. Jako potenciální problém metody rychlého slinování jsou v literatuře citovány velké teplotní gradienty vyvolané v tělese rychlým ohřevem, které zejména u keramik s nízkou tepelnou vodivostí (jako je např.  $\text{ZrO}_2$ ) mohou vést k tvorbě trhlin [12].

Tato práce se zabývá beztlakým rychlým slinováním v speciální superkantalové peci s výsuvným dnem. Cílem této práce bylo studium rychlého slinování ( $100$  až  $2000$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) objemových vzorků  $t\text{-ZrO}_2$  a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  keramik. Vyhodnocován byl vliv slinovacího cyklu na jejich výslednou mikrostrukturu (hustotu a velikost zrn, a homogenitu struktury). Oproti doposud používanému konvenčnímu slinování, by mělo rychlé slinování snížit celkovou finanční a časovou náročnost výroby, při zachování nebo dokonce zlepšení strukturních a funkčních vlastností keramických výrobků.



## 2 CÍLE PRÁCE

Cílem této práce je studium rychlého slinování pokročilých oxidových keramických materiálů. Experimentální náplní práce je příprava objemových vzorků tetragonálního  $\text{ZrO}_2$  (dopovaného 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  s různou mikrostrukturou a jejich rychlé slinování ve speciální superkantlové peci s výsuvným dnem. Na základě provedených experimentů bude popsán vliv velikosti částic, lisovacího tlaku a rychlosti ohřevu na mikrostrukturu rychle slinutých objemových vzorků, a to zejména na relativní hustotu a velikost zrn. Zkoumán bude také vliv teplotních gradientů na případný vznik trhlin a strukturních nehomogenit. Výsledkem práce by mělo být zjištění, zda je pro použité keramické materiály aplikace rychlého slinování vhodná a jaké případné výhody přináší ve srovnání s konvenčním slinováním.

### 3 TEORETICKÁ ČÁST

Vlastnosti pokročilých keramických materiálů, které jsou často používány v oblasti tzv. špičkových technologií, jsou určeny jejich chemickým a fázovým složením a mikrostrukturou. Tyto parametry jsou ovlivněny jak vlastnostmi vstupních surovin, tak také technologií jejich přípravy. Ta má čtyři základní kroky: syntézu a úpravu práškových keramických materiálů, tvarování keramických polotovarů, jejich slinování a konečnou úpravu.

#### 3.1 Technologie tvarování keramických polotovarů

Vybrané běžně používané technologie tvarování keramických prášků jsou uvedeny v Tabulce 1. Výběr vhodné tvarovací metody je závislý jak na tvaru a velikosti finálního výrobku, tak na požadavcích na jeho strukturní homogenitu a kvalitu. V neposlední řadě je důležitá i možnost automatizace a celková finanční náročnost výroby. Z důvodu špatné obrobitelnosti keramiky je navíc výhodné navrhnout takovou technologii výroby keramického polotovaru (tzv. green body), aby po slinovacím procesu, během kterého dochází ke smrštění, bylo dosaženo požadovaného tvaru finálního výrobku. Míra smrštění je závislá na hustotě a homogenitě keramického polotovaru. Nerovnoměrná struktura s výraznými gradienty hustoty, způsobená špatně zvolenou tvarovací metodou nebo nevhodně upraveným vstupním materiálem, může mít za následek nerovnoměrné smršťování doprovázené nárůstem vnitřní napjatosti. Následkem vysokých vnitřních pnutí pak může dojít i k porušení materiálu [13].

**Tabulka 1** Přehled tvarovacích metod keramických prášků, vstupních materiálů a vhodných tvarů keramických polotovarů [13].

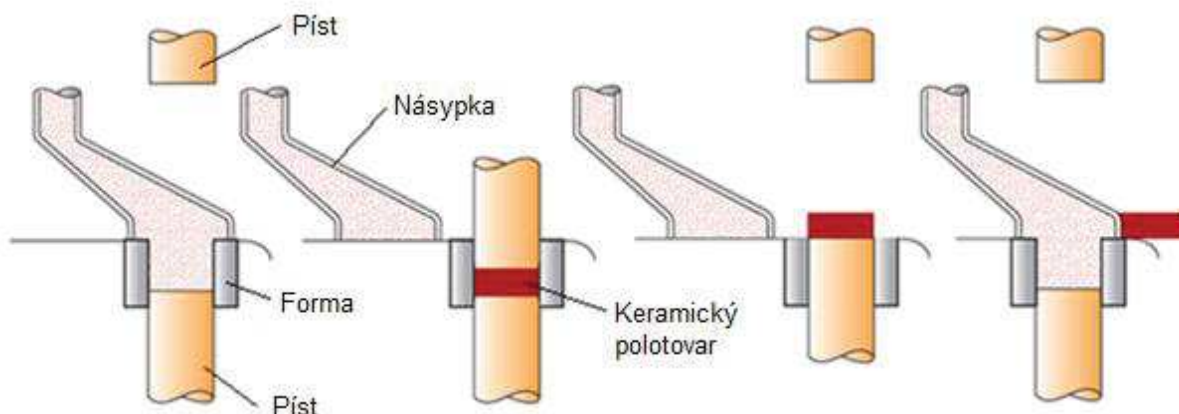
Tvarovací metoda	Vstupní materiál	Tvar keramického polotovaru
Metody lisování:		
<i>Jednoosé lisování</i>	(granulovaný) keramický prášek	malé jednoduché tvary
<i>Izostatické lisování</i>	(granulovaný) keramický prášek	větší, složitější tvary
Metody odlévání:		
<i>Suspenzní lití</i>	suspenze s nízkým obsahem pojiva	tenké složité tvary dané tvarem formy
<i>„Tape casting“</i>	suspenze s vysokým obsahem pojiva	tenké desky
<i>„Gel casting“</i>	suspenze obsahující monomer + iniciátor polymerizace	složité tvary dané formou
<i>Elektroforetická depozice</i>	keramická suspenze	tenké tvary dané tvarem elektrody
Plastické tvarování:		
<i>Extruze</i>	směs prášku s roztokem pojiva	dlouhé polotovary s konstantním průřezem
<i>Injekční vstřikování</i>	granulovaná směs prášku a tuhého pojiva	malé složité tvary
Tvarování bez forem:		
<i>3D tisk</i>	prášek + roztok pojiva	jakýkoliv tvar
<i>Stereolitografie</i>	keramická suspenze s monomerním	jakýkoliv tvar
<i>Selektivní laserové slinování</i>	prášek s polymerním pojivem	jakýkoliv tvar

### 3.1.1 Metody lisování

V keramickém průmyslu je keramický práškový materiál běžně tvarován lisovacími metodami – zejména pak jednoosým lisováním v kovových formách. Pro zajištění vysoké homogenity lisovaných keramických polotovarů a tedy i finálního výrobku je většinou vyžadována speciální úprava keramického prášku. Nejběžněji je využíván proces granulace prášku ve sprejové sušárně. Principem této techniky je vstříknutí kapiček vhodně upravené keramické suspenze do komory, kterou proudí horký vzduch. Odpařením kapalných látek vznikají granule, které nemají sklon k aglomeraci a mnohem efektivněji vyplní prostor lisovací formy [13].

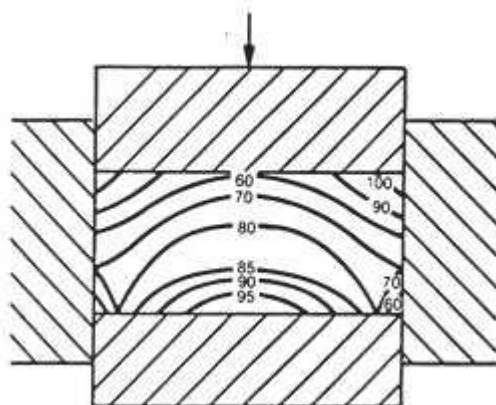
#### *Jednoosé lisování*

Nejjednodušší a nejrozšířenější metodou zhutňování keramických prášků je jednoosé lisování prášku v tuhé matici (kovové formě) aplikací dostatečně velkého tlaku, který je vyvolaný tuhým pístem působícím v jedné ose (Obr. 1). Metoda jednoosého lisování je vhodná pro automatizovanou výrobu jednoduchých tvarů s přesnými rozměry.



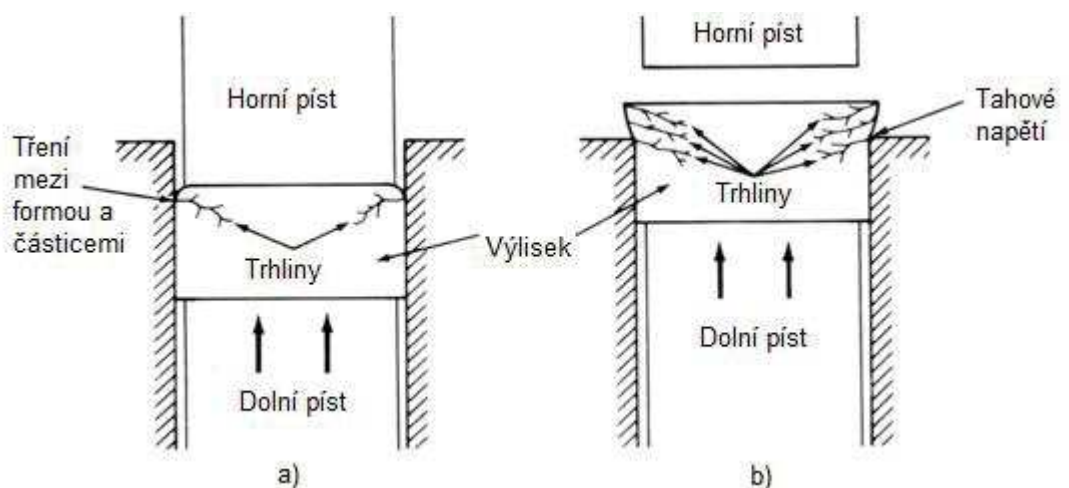
**Obr. 1** Schéma průběhu jednoosého lisování [14].

Nevýhodou této metody je, že působící tlak není v celém objemu výlisku stejný. Příčinou jsou různé koeficienty tření jak mezi samotnými keramickými částicemi, tak mezi částicemi a stěnou formy, což vede k značně nerovnoměrné struktuře (Obr. 2).



**Obr. 2** Typický gradient hustoty jednoosé lisovaného keramického polotovaru, vyšší hodnoty znázorňují vyšší hustotu [15].

Výsledkem jsou gradienty hustoty a vnitřní zbytková napjatost, které v průběhu slinovacího procesu budou způsobovat nerovnoměrné smršťování keramického tělesa. Kromě nerovnoměrné hustoty keramického polotovaru se u takto tvarovaných těles mohou vyskytovat trhliny. Jejich příčinou může být nevhodný materiál a design formy, stlačený vzduch, tření mezi výliskem a formou při jeho vytlačování z formy, atd. Nejčastěji dochází k šíření trhlin z horních hran výlisku, jak je uvedeno na Obr. 3 [15].



**Obr. 3** a) Tvorba trhlin způsobená uvolněním tlaku na horním pístu při vysunování výlisku, b) tvorba trhlin způsobená roztázností materiálu po vysunutí z formy [15].

### *Izostatické lisování za studena*

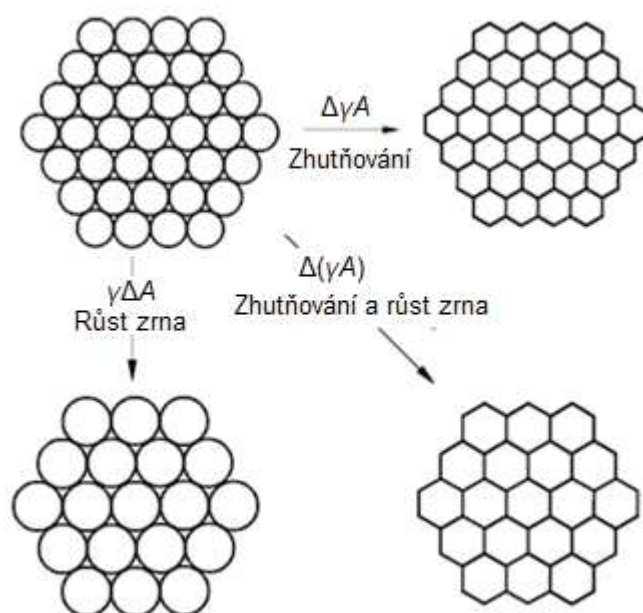
V porovnání s jednoosým lisováním je tato metoda mnohem vhodnější pro výrobu větších keramických těles. Keramický prášek nebo jednoose předlisovaný polotovar je zapouzdřen do pružné, nepropustné membrány z pryže, latexu nebo jiných polymerů a ponořen do hydraulické kapaliny. Následné zhutnění probíhá působením hydrostatického tlaku, který působí rovnoměrně na celý povrch keramického polotovaru a nezpůsobuje tak výrazné gradienty hustoty a zbytkovou napjatost jako jednoosé lisování o stejné velikosti [13].

## **3.2 Slinovací proces**

Slinování je tepelně aktivovaný proces, při kterém za zvýšené teploty dochází k zhutnění keramických nebo kovových práškových materiálů a obecně také k nežádoucímu hrubnutí mikrostruktury [3].

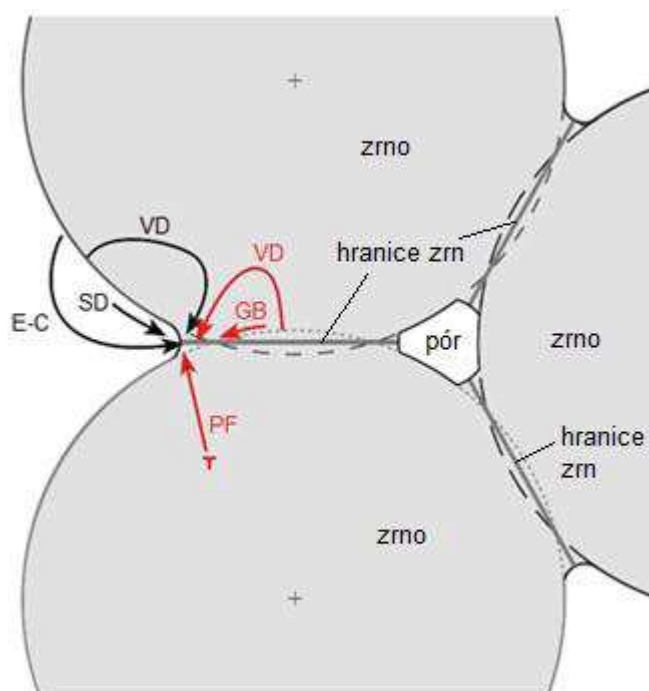
### **3.2.1 Hnací síla a mechanismy slinování**

Hnací silou slinovacího procesu je snižování volné povrchové energie systému. Toho může být dosaženo jak zhutněním keramického polotovaru, kdy je energeticky nevýhodné mezifázové rozhraní zrna - pór nahrazováno rozhraním zrna - zrna, tak růstem zrn (hrubnutí mikrostruktury), kdy dochází k poklesu celkové energie systému snižováním plochy hranic zrn (Obr. 4) [3].



**Obr. 4** Základní jevy při slinování práškových materiálů [3].

Hlavním mechanismem slinování v keramických materiálech je difuze. Podle toho, kudy dochází k transportu hmoty, rozlišujeme difuzi mřížkou (objemovou), difuzi po hranicích zrn a povrchovou difuzi. Dalšími mechanismy přispívajícími ke slinování jsou odpařování a kondenzace (transport plynnou fází) a plastický tok. Z hlediska slinování keramického materiálu je podstatné, odkud a kam dochází k transportu hmoty (Obr. 5), protože zhutňování materiálu (tj. přibližování středů sousedících částic) nastává jen v případě transportu hmoty z oblasti hranic zrn do oblasti krčků [3, 13].

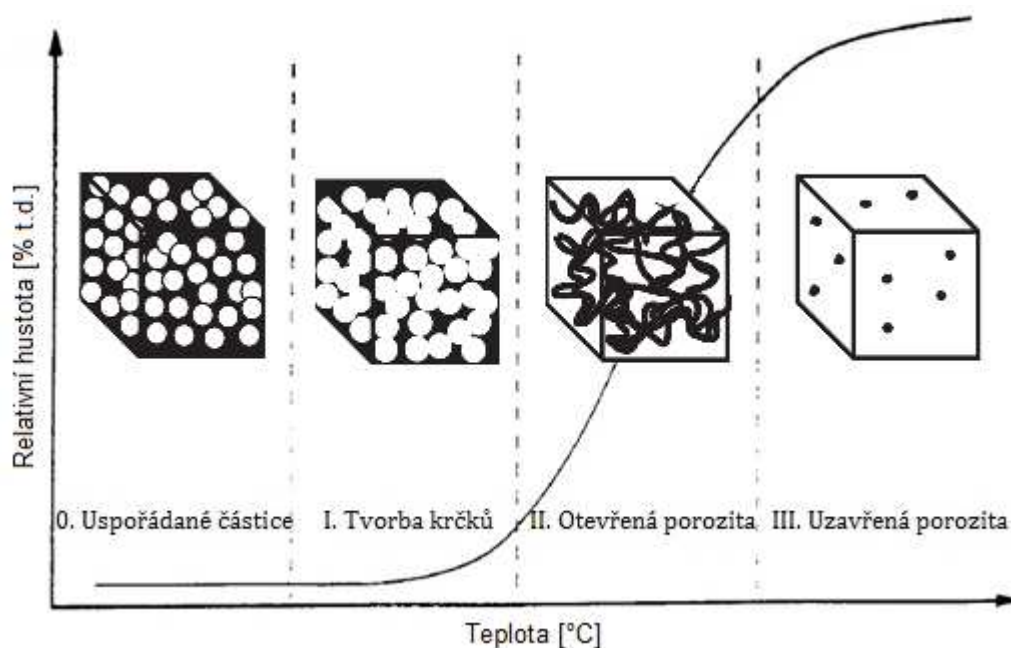


**Obr. 5** Mechanismy transportu hmoty během slinovacího procesu; červeně vyznačené přispívají ke zhutnění keramického tělesa. SD – povrchová difuze, VD – difuze mřížkou (objemová), E-C – odpařování a kondenzace, GB – difuze po hranicích zrn, PF - plastický tok [16].

Intenzita jednotlivých mechanismů difuze se v průběhu slinovacího procesu liší v závislosti např. na velikosti částic a parametrech vznikajícího krčku, na teplotě, atd. Obecně platí, že při nižších teplotách převládá povrchová difúze, která má nižší aktivační energii než difuze mřížkou [3, 13].

### 3.2.2 Fáze slinovacího procesu

Průběh slinování je z hlediska probíhajících dějů rozdělen na 3 stadia (fáze), přičemž v některých případech se zavádí i nulté stádium, které zahrnuje počáteční uspořádání částic (obr. 11) [17].



**Obr. 6** Fáze slinovacího procesu [17].

V počáteční fázi slinování dochází k uspořádání nevhodně orientovaných částic pomocí rotace a posunutí, doprovázené relativně rychlým růstem krčků v místech vzájemného kontaktu částic. V této fázi se uplatňuje zejména povrchová difúze, která dodává materiál do rostoucího krčku, ale také odpařování a kondenzace spolu s plastickým tokem. Toto stádium končí přibližně v době, kdy poloměr krčku mezi částicemi dosáhne hodnoty 0,4 až 0,5 poloměru částic keramického prášku. Pro keramický polotovar s počáteční hustotou 50 až 60 % t.d. to odpovídá lineárnímu smrštění cca 3 až 5 % [13].

Ve druhé fázi slinování dochází k dalšímu růstu krčků za současného zhutňování materiálu. Přibližování středů sousedících částic je umožněno rostoucím podílem objemové difúze a difuze po hranicích zrn. Hranice částic se posouvají, některé částice (zrna) se zvětšují, jiné naopak zanikají. Transport hmoty z oblasti hranic zrn směrem k pórům postupně vede ke smršťování a následně uzavírání tubulární sítě pórů. Otevřené „kanálky“ pórů se postupně uzavírají, až úplně vymizí. Tato fáze slinovacího procesu je charakterizována výrazným smrštěním a zhutněním tělesa a je zakončena uzavřením všech pórů, což nastává při dosažení ~ 92-95 % t.d. (v závislosti na typu materiálu) [3, 13 18].



V posledním stadiu slinování by mělo dojít k úplnému odstranění izolovaných pórů. Rychlost nárůstu relativní hustoty je nízká, protože uzavřené póry zanikají velmi pomalu a jen za příhodných podmínek. Ty lze definovat pomocí velikosti póru, dihedrálního úhlu a počtem okolních zrn. V průběhu růstu zrn, tj. posouvání jejich hranic, dochází i k posuvu pórů, které jsou na hranici zrna přichyceny. Jiná poloha pórů pak může vést ke změně termodynamických podmínek a původně expandující (nadkritický) pór může začít smršťovat. Tato fáze slinovacího procesu obvykle probíhá tak dlouho, dokud není dosaženo hutného tělesa [3, 13].

### 3.3 Beztlaké techniky slinování

Slinování pokročilých keramických materiálů se nejčastěji provádí v konvenčních odporových pecích. Konstrukce těchto pecí může být různá, využívají se např. komorové pece, muflové pece, atd. Ohřev pecní atmosféry, která je ve většině případů tvořena vzduchem, probíhá pomocí odporových topných elementů. Materiály pro topné elementy jsou voleny podle typu pecní atmosféry a maximální teploty, při které mohou být používány po delší čas. Teplotní profil slinovacího procesu se může značně lišit v závislosti na zvolené metodě slinování (viz konvenční slinování, dvojstupňové slinování, slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu). Výhodnost konvenčních odporových pecí (nízká pořizovací cena, snadná ovladatelnost a možnost velkoobjemové výroby) výrazně snižuje jen maximální dosažitelná rychlost ohřevu, která se podle výkonu a velikosti pece pohybuje v řádech několika desítek °C/min [13].

**Tabulka 2** Topné elementy využívané v elektrických odporových pecích [13].

Material	Maximum temperature (°C)	Furnace atmosphere
Nichrome	1200	Oxidizing; inert; reducing
Pt	1400	Oxidizing
SiC	1450	Oxidizing
MoSi <sub>2</sub>	1600	Oxidizing
LaCrO <sub>3</sub>	1750	Oxidizing
Mo, W, Ta	2000	Vacuum; inert; reducing <sup>a</sup>
C (graphite)	2800	Inert; reducing <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Atmospheres containing nitrogen or carbon must be avoided above ~1500°C.

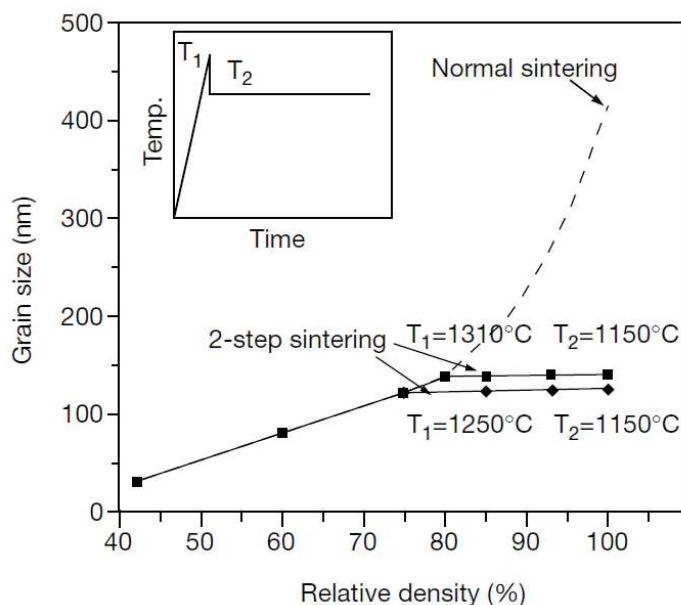
<sup>b</sup> Vacuum may be used below ~1500°C.

#### 3.3.1 Konvenční slinování

Konvenční slinování je běžně využívaná technika skládající se z konstantní rychlosti ohřevu (jednotky až několik desítek °C/min) na slinovací teplotu a výdrži na slinovací teplotě dokud není dosaženo požadovaných vlastností. Při konvenčním slinování se přenos tepla uskutečňuje pomocí konvekce a radiace. Přenos tepla konvekcí probíhá především při nižších teplotách. Při vyšších teplotách, tj. nad 1000 °C, je naopak hlavním způsobem přenosu tepla radiace [8].

### 3.3.2 Dvojstupňové slinování

Metodu dvoustupňového slinování navrhli v roce 2000 Chen a Wang [4]. Podstatou procesu je ohřev keramického polotovaru na vysokou teplotu s následným ochlazením a výdrží při nižší slinovací teplotě (Obr. 7). Autoři [4] tvrdí, že v prvním kroku dochází k eliminaci nadkritických pórů, takže všechny póry se pak stávají nestabilními vůči zhutnění. Následným snížením teploty je růst zrn omezen z důvodu potlačení migrace hranic zrn, zatímco aktivní difúze po hranicích zrn vede k zhutňování keramického polotovaru.



**Obr. 7** Vývoj velikosti zrn a relativní hustoty  $Y_2O_3$  při dvojstupňovém slinování a konvenčním slinování [4].

V porovnání s konvenčním slinováním lze dvoustupňovým slinováním získat slinuté těleso s obdobnou hustotou, avšak jemnější mikrostrukturou, protože podstatná část procesu probíhá při nižší slinovací teplotě. Metoda je s úspěchem využívána zejména u keramických materiálů s kubickou krystalovou mřížkou, jako je např.  $Y_2O_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $c-ZrO_2$  a  $CoFe_2O_4$ , s menší úspěšností pak u  $t-ZrO_2$  a  $\alpha-Al_2O_3$  [19].

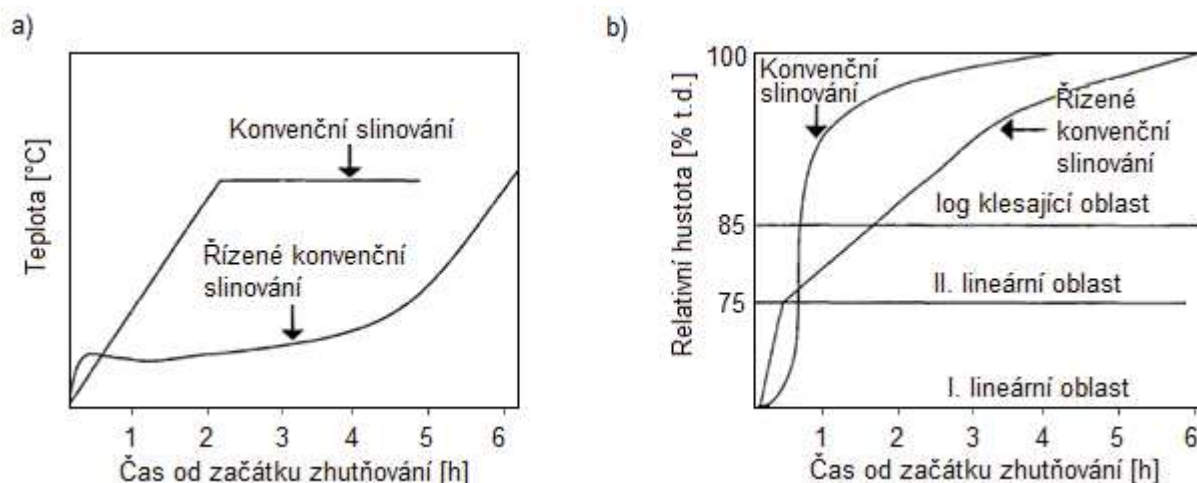
### 3.3.3 Slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu

Od konvenčního slinování se tato technika odlišuje zejména proměnnou rychlostí ohřevu na slinovací teplotu. Na základě předchozí znalosti průběhu zhutňování pro daný materiál je rychlost ohřevu volena tak, aby byla rychlost zhutňování: v první fázi (tj. do 75 % t.d.) co nejvyšší, z důvodu překonání oblasti povrchové difúze, která nepřispívá k zhutňování materiálu. V druhé fázi (tj. do 85 % t.d.) je potřeba snížit rychlost zhutňování, z důvodu co nejdelšího zachování otevřené pórovitosti, a ve třetí fázi (85 až 100 % t.d.) by se pak rychlost zhutňování měla logaritmičsky snižovat s rostoucí hustotou keramického polotovaru (Obr. 8b). Rychlost ohřevu je tedy zpočátku vysoká, po dosažení cca 75 % t.d. klesá, a následně opět roste (Obr. 8a). Přesné dodržení rychlosti ohřevu je možné na základě dilatometrických dat,



kteřá při využití příslušného softwaru umožňují zpětnou vazbu mezi rychlostí zhutňování a rychlostí ohřevu [3, 20].

Úspěšnost této metody v porovnání s konvenčním slinováním ve smyslu zjemnění zrn potvrdili v roce 1972 Huckabee a Palmour [5] při slinování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopovaného  $\text{MgO}$ . V posledních desítkách let se objevují další práce, které potvrzují pozitivní vliv této metody na zmenšení velikosti zrn i u  $\text{BaTiO}_3$  [21] a  $\text{ZrO}_2$  [20]. Výhodou této techniky je bezesporu také eliminace možných problémů, které jsou spojeny s rychlým ohřevem na slinovací teplotu, jako je například odstranění adsorbovaného plynu nebo těkavých materiálů [3].



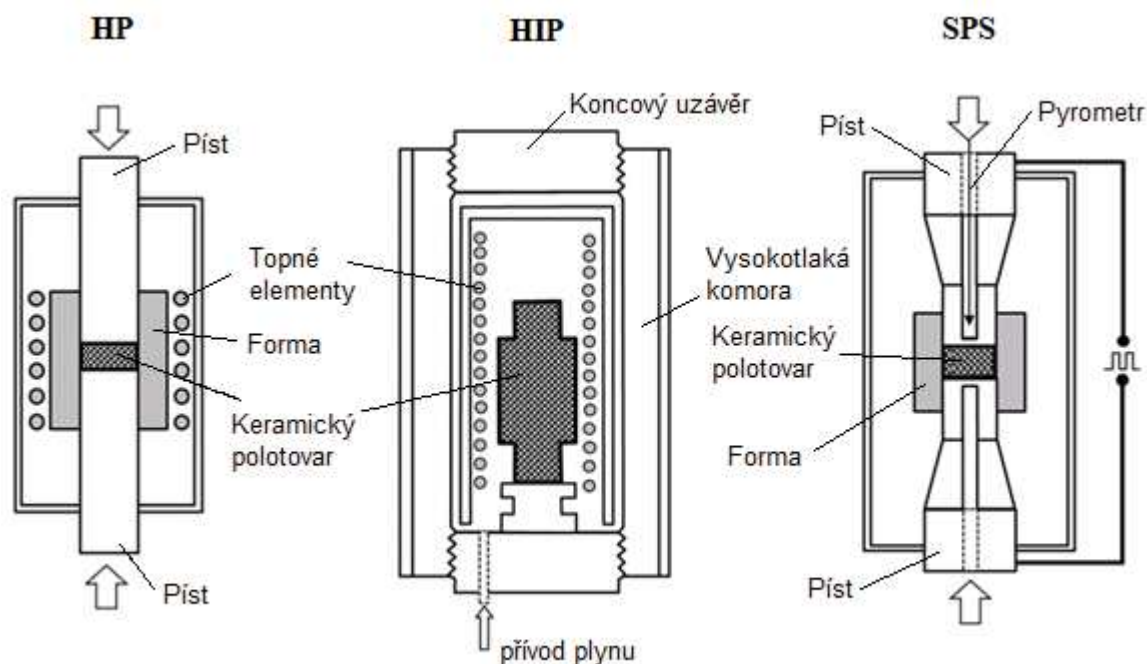
**Obr. 8** Porovnání konvenčního slinování a řízeného konvenčního slinování (tj. s kontrolovanou rychlostí ohřevu): a) vývoj hustoty v čase, b) vývoj teploty v čase [20].

### 3.4 Slinovací technologie využívající zvýšeného tlaku

V kapitole 3.3 byly popsány vybrané beztlaké techniky slinování, pomocí kterých lze částečně eliminovat nežádoucí hrubnutí zrn, a to pouze vhodnou volbou teplotního profilu během slinovacího procesu. Možnost využít současného působení zvýšené teploty a tlaku přináší další významný parametr pro řízení vývoje mikrostruktury a ve většině případů vede k hutnému keramickému tělesu s jemnozrnnou strukturou. Mezi nevýhody těchto technologií však patří obtížná automatizace a vysoké provozní náklady, takže v průmyslové praxi jsou rentabilní pouze při výrobě keramik pro speciální aplikace.

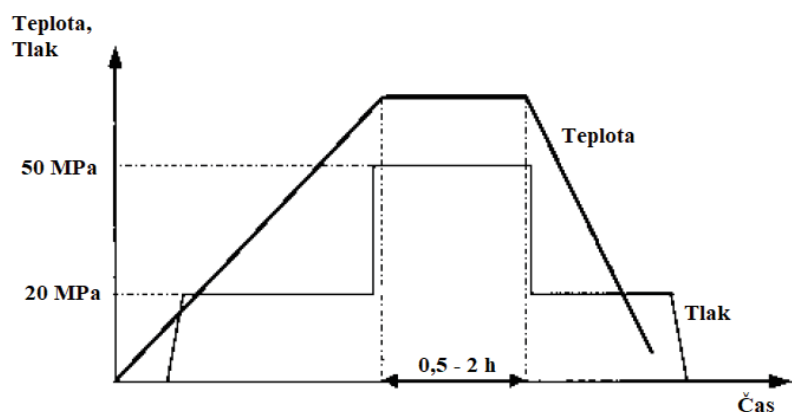
#### 3.4.1 Lisování za horka

Metoda lisování za horka je vhodná pro výrobu keramických těles s přesnými rozměry a jednoduchými tvary o vysoké hustotě a jemnozrnné struktuře. Tato technika zahrnuje zhutňování keramického prášku nebo polotovaru v grafitové, kovové nebo keramické matici (formě) za zvýšené teploty a tlaku (Obr. 9). Typický průběh slinovacího procesu je znázorněn na Obr. 10. Ohřev materiálu probíhá pomocí vedení tepla od odporových topných elementů přes stěnu formy, tzn., že rychlost ohřevu je omezená výkonem pece. Kromě běžně využívaných grafitových forem (nízká cena, odolnost proti tečení za vysokých teplot) jsou využívány i kovové a keramické formy. Na materiálu formy pak závisí maximální lisovací tlak, který lze při lisování za horka použít [13].



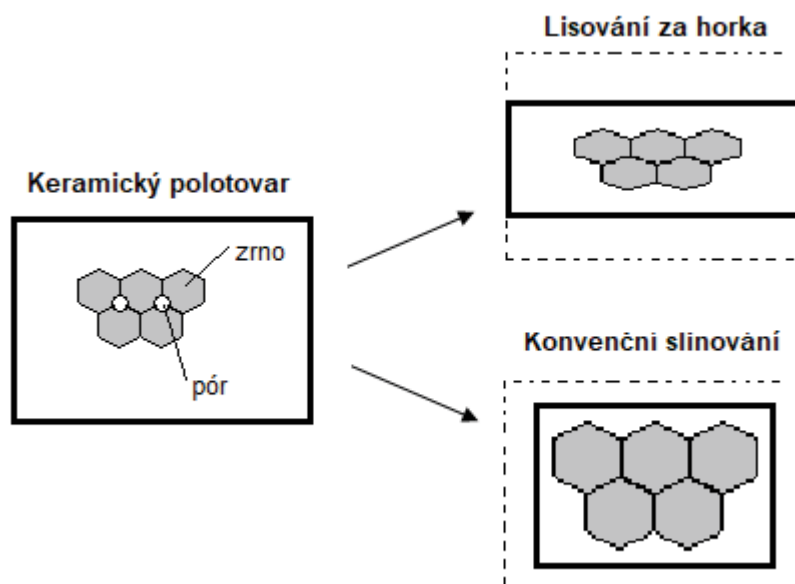
**Obr. 9** Schéma aparátu pro lisování za horka (HP), izostatické lisování za tepla (HIP) a slinování pomocí jiskrového plazmatu (SPS) [22].

Na začátku procesu je obvykle aplikován nízký tlak (10–20 MPa), který je po dosažení slinovací teploty zvyšován na hodnoty okolo 40–75 MPa. Maximální slinovací teplota je určena materiálem a konstrukcí pece a v řadě případů může být vyšší i než 2000 °C. Díky současné aplikaci zvýšeného tlaku je ale často využívána nižší slinovací teplota s kratší prodlevou než v případě konvenčního slinování daného materiálu. Tím je dosaženo obdobně hutného tělesa, avšak s výrazně jemnějšími zrny [13].



**Obr. 10** Lisování za horka - typický průběh slinovacího procesu [13].

Vzhledem k tomu, že stěny lisovací formy jsou pevné, tak v průběhu lisování za tepla dochází ke zhutňování prášku pouze ve směru aplikovaného tlaku, což v některých případech vede ke vzniku textury (Obr. 11) a tedy anizotropii mechanických vlastností [13].



**Obr. 11** Schéma mikrostruktury po lisování za horka a konvenčním slinování.

### 3.4.2 Izostatické lisování za horka

Izostatické lisování za horka je technologie, která vede k rovnoměrnější struktuře než lisování za horka, avšak klade vyšší nároky na přípravu vstupního materiálu. Z důvodu otevřené pórovitosti musí být keramický polotovar vakuově uzavřen v nepropustné skleněné nebo kovové kapsli, která zamezuje průniku přiváděného plynu do porézního polotovaru. Vstupním materiálem může být taktéž předslinutý keramický vzorek, který dosáhl stádia uzavřené pórovitosti, např. metodou konvenčního slinování. Následné zhutňování probíhá ve vysokotlakové komoře vytápěné elektrickými odporovými topnými elementy (např. grafit nebo  $\text{MoSi}_2$ ) při současném tlakování inertními plyny jako Ar nebo He (Obr. 9). Rostoucí tlak plynu v okolí zhutňovaného tělesa působí rovnoměrně na jeho povrch, čímž je dosaženo rovnoměrného smrštění a mikrostruktury. V závislosti na konstrukci zařízení mohou tyto systémy běžně pracovat při teplotách do 2000 °C a tlacích až do 200 MPa. Výhodou této metody je možnost výroby komplexních tvarů. To však klade vysoké nároky na homogenitu keramických polotovarů a správnou volbu procesních podmínek, protože případné gradienty hustoty nebo teplotní gradienty (vyvolané nízkou teplotní vodivostí keramik) by mohly způsobit nerovnoměrné smrštění a nežádoucí deformaci slinutého tělesa [13].

### 3.4.3 Slinování pomocí plazmatu

Slinování pomocí plazmatu (z angl. Spark Plasma Sintering) je slinovací technika umožňující rychlé slinování s rychlostmi ohřevu v řádech stovek °C/min. Keramický prášek je konsolidován v grafitové matrici (formě) souběžným působením pulzního elektrického proudu a zvýšeného tlaku vyvolaného pístem (Obr. 9). Kromě elektrického zdroje, pístu, a řídicích systémů může být aparát dále dovybaven i vakuovou komorou. Ačkoliv doposud není zcela podrobně popsán princip této metody, je předpokládáno, že hnací silou zhutňování je kromě zvýšené teploty a tlaku i působící elektrické pole a že v průběhu slinovacího procesu může docházet v důsledku elektrického výboje mezi částicemi keramického prášku ke vzniku plazmatu. Ohřev keramického tělesa je v případě elektricky vodivých prášků rovnoměrný,

protože teplo je generováno přímo v kontaktech částic prášku, což například v porovnání s konvenčním slinováním umožňuje rovnoměrný nárůst teploty v celém objemu vzorku bez vzniku teplotních gradientů. V případě elektricky nevodivých prášků probíhá ohřev pouze vedením tepla z matrice a pístu a technika tak ztrácí zmíněnou výhodu. Přesná teplota vzorků je obtížně zjištěitelná, obvykle je měřena pomocí optického pyrometru zaměřeného na grafitovou stěnu formy. Pro své přednosti (rychlost slinovacího procesu, homogenní ohřev, atd.) je slinování pomocí plazmatu vhodnou technikou pro slinování nanopráškových materiálů, protože umožňuje získat hutné těleso s menší velikostí zrn než při použití konvenčního slinování [13, 23].

### 3.5 Literární rešerše rychlého beztlakého slinování

Rychlé beztlaké slinování keramických materiálů využívá velmi rychlého ohřevu (v řádech stovek °C/min) keramického polotovaru na slinovací teplotu. Podstatou metody je rychlé překonání oblasti nízkých teplot, kdy probíhá zejména povrchová difúze, při které nedochází ke zhutňování keramického tělesa a probíhající růst krčků snižuje hnací sílu slinování pro další slinovací fáze. Za vyšších teplot jsou převažujícími mechanismy slinování difúze mřížkou a zejména difúze po hranicích zrn, při kterých dochází ke zhutnění materiálu. Slinovací teplota je pro daný materiál v případě rychlého slinování vyšší než u konvenčního slinování. Cílem rychlého slinování je tedy dosažení vysoké hustoty keramického polotovaru již během samotného ohřevu, což umožní zkrátit prodlevu na slinovací teplotě a omezit tak růst zrn [1, 3, 8, 24].

V literatuře se však pod pojmem „rychlé slinování“ označují i experimenty, u kterých sice byla rychlost ohřevu v řádech stovek °C/min, avšak délka prodlevy na slinovací teplotě se blížila parametrům odpovídajícím konvenčnímu slinování (např. 1 hodina). Takto dlouhý teplotní profil pak ztrácí výhody rychlého slinování ve smyslu potlačení růstu zrn a úspory energie [1]. Ve spojení s krátkou prodlevou na slinovací teplotě však byly rychlým slinováním získány hutná keramická tělesa s velikostí zrn < 100 nm. Metoda rychlého slinování byla úspěšně použita u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , ITO (indium tin oxide), PFN (lead iron niobate), PMN (lead magnesium niobate), PZT (lead zirconate titanate), YAG (yttrium aluminium garnet), některých kompozitních materiálů ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ ) a sklokeramik [1, 3].

Většina prací na toto téma se zabývá dopadem rychlého slinování na průběh zhutňování keramického tělesa a/nebo na vývoj velikosti zrn [24–27]. Autoři se také zaměřují na vysvětlení mechanismu přenosu tepla během rychlého ohřevu [9, 10, 28]. Existují i práce, ve kterých je rychlé beztlaké slinování v odporových pecích porovnáváno s ostatními slinovacími technikami, jako např. s rychlým slinováním v elektrickém poli [27], nebo mikrovlnným slinováním [29]. V naprosté většině případů je cílem výzkumu v oblasti rychlého beztlakého slinování navrhnout pro daný materiál takový teplotní profil, pomocí něž by bylo možné získat co nejhutnější slinuté těleso s co nejmenší velikostí zrn.

Chen a Mayo [24] se zabývali vlivem rychlého slinování na vývoj mikrostruktury t- $\text{ZrO}_2$ . V práci použili dva keramické práškové materiály s rozdílnou velikostí částic. Nanokrystalický prášek s velikostí částic 15 nm byl syntetizován koprecipitační metodou. Submikronový prášek (TZ-3Y, Tosoh, Japonsko) byl komerčně vyráběný práškový materiál,

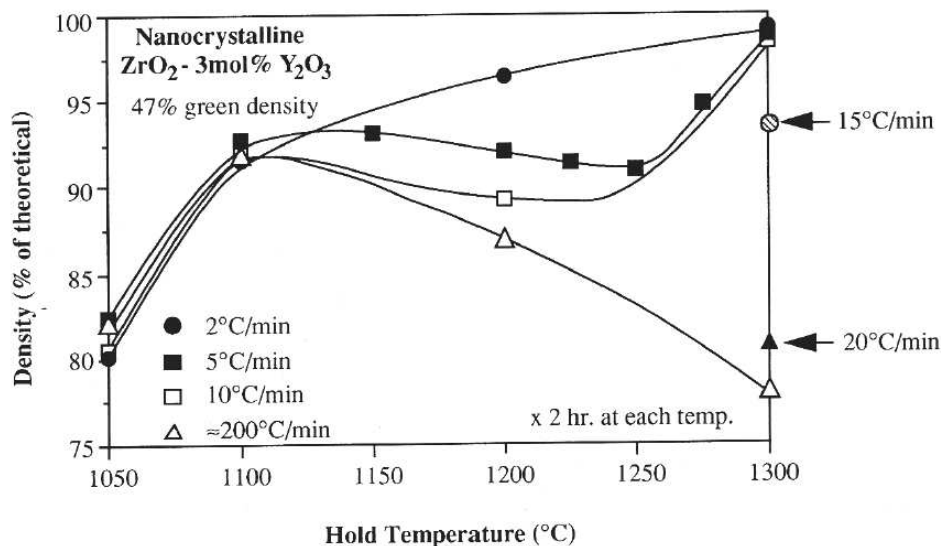
který byl tvořen agregáty částic o velikosti 0,08–0,4  $\mu\text{m}$ . Oba práškové materiály byly předlisované nízkým tlakem (5 MPa) a následně izostaticky lisované za studena tlaky 250 a 300 MPa. Připravené keramické polotovary tvaru disků o průměru 6,4 mm pro nanokrystalický prášek (0,2 g), resp. 12,7 mm pro submikronový prášek (0,5 g) byly slinovány ve vzdušné atmosféře bez použití tlaku. Parametry slinovacích cyklů se odlišovaly v rychlosti ohřevu (2–200  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), výšce slinovací teploty (700–1400  $^{\circ}\text{C}$ ) a délce výdrže na slinovací teplotě (0–2 hod).

Vliv rychlosti ohřevu na velikost zrn byl podle autorů u obou prášků zanedbatelný. Výsledná velikost zrn submikronového prášku byla závislá pouze na relativní hustotě slinutého tělesa. Různé kombinace rychlostí ohřevu a prodlev na teplotách (800–1300  $^{\circ}\text{C}$ ) vedly vždy k určité hustotě, pro kterou byla typická určitá velikost zrn, přičemž platilo: čím vyšší hustota slinutého tělesa, tím větší velikost zrn. U nanokrystalického prášku byla velikost zrn hodnocena pouze při prodlevě 2 hod na slinovací teplotě. Jeden parametr slinovacího procesu byl tedy konstantní, variabilní byla pouze rychlost ohřevu a výška slinovací teploty. Bylo zjištěno, že různé rychlosti ohřevu (2–200  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) na danou slinovací teplotu neměly vliv na velikost zrn. Velikost zrn byla závislá jen na výšce slinovací teploty - čím vyšší slinovací teplota, tím větší velikost zrn.

Vliv rychlosti ohřevu na zhutňování keramického polotovaru byl u submikronového prášku zanedbatelný. Tento výsledek byl podle autorů očekávatelný, protože majoritní část zhutňovacího procesu probíhala až po dosažení slinovací teploty, při které byl vzorek slinován po dobu 2 hodin. V případě nanokrystalického prášku však docházelo při použití rychlého ohřevu k poklesu relativních hustot při slinovacích teplotách  $\geq 1100$   $^{\circ}\text{C}$  (Obr. 12). Čím větší byla rychlost ohřevu, tím nižší hustoty bylo při dané slinovací teplotě dosaženo. Příčinou tohoto chování je podle autorů vznik teplotního gradientu mezi středem a povrchem keramického tělesa, jehož následkem vzniká gradient rychlosti zhutňování. Vlivem nízké tepelné vodivosti tetragonálního oxidu zirkoničitého (2,9 W/m·K) pak dochází při rychlém ohřevu k úplnému zhutnění povrchové vrstvy tělesa mnohem dříve, než se teplo dostane do středu vzorku. Vytvoření povrchové hutné vrstvy pak brání dalšímu smršťování a zhutňování tělesa. Chen a Mayo dále uvedli, že mikrostruktura vnitřní části (středu) rychle slinutého tělesa byla tvořena otevřenými póry, které byly mnohem větší než původní velikost pórů v keramickém polotovaru. Toto zjištění podle autorů vysvětluje nezávislost velikosti zrn na rychlosti ohřevu, protože takto velké póry nezpomalují růst zrn [30].

Závěrem jejich práce tedy bylo, že rychlé slinování způsobuje odlišné chování t-ZrO<sub>2</sub> prášků s odlišnou velikostí částic. V případě submikronového prášku platilo, že nezávisle na rychlosti ohřevu vedla vyšší slinovací teplota k vyšší hustotě a velikosti zrn, zatímco u nanokrystalického prášku sice vyšší slinovací teplota vedla k nárůstu velikosti zrn, a to nezávisle na rychlosti ohřevu, avšak při rychlostech ohřevu větších než 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bylo dosaženo výrazně nižších relativních hustot.





**Obr. 12** Vliv rychlosti ohřevu na zhutňování nanokrystalického prášku [24].

V předchozí práci [17] Mayo popsala závislost rychlosti zhutňování keramického polotovaru na jeho charakteristikách vztahem:

$$\frac{1}{\rho(1-\rho)} \frac{\partial \rho}{\partial t} = A \cdot \frac{1}{G^3} \cdot \frac{1}{r} \exp(-Q/RT), \quad (1)$$

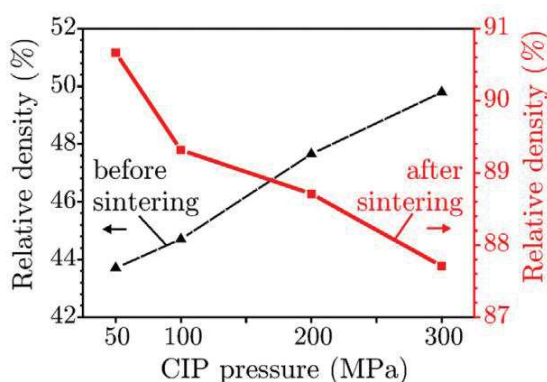
kde  $\rho$  je relativní hustota,  $t$  je čas,  $A$  je materiálová konstanta,  $G$  je velikost zrn,  $r$  je poloměr pórů,  $Q$  je aktivační energie,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je absolutní teplota. Ze vztahu (1) vyplývá, že rychlost zhutňování submikronového prášku je menší než v případě nanokrystalického prášku. Přenos tepla do středu vzorku je tedy dostatečný pro zhutnění středu vzorku ještě před vytvořením zcela hutné (~ 100 % t.d.) vnější vrstvy, která by bránila dalšímu smršťování. Autoři [24] připouští, že pokud by byla rychlost ohřevu a slinovací teplota vyšší než použili ve své práci, tak by mohla gradientní struktura vzniknout i u submikronového prášku. To potvrzují výsledky, které publikovali Kim a Kim [29], kteří provedli rychlé slinování srovnatelného prášku s rychlostí ohřevu 500 °C/min na slinovací teploty > 1500 °C s výsledkem nízkých hustot slinutých těles.

Chen a Mayo [24] zkoumali i vliv velikosti nanokrystalických vzorků na hustotu po slinutí. Výsledky prokázaly, že působení teplotního gradientu mělo jen částečný nebo žádný vliv na zhutňování velmi malých vzorků (< 0,1 g), protože tyto dosáhly vyšších hustot než větší vzorky (0,2 g).

Mechanismy přenosu tepla při rychlém slinování zkoumali Salamon a kol. [9]. Autoři připravili velký vzorek tvaru válce (92 g) z keramického prášku ZrO<sub>2</sub>-3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s velikostí částic 80 nm (TZ-3Y, Tosoh Co., Japonsko) - tedy stejný prášek jako byl použit v práci [24] - pomocí izostatického lisování za studena tlakem 300 MPa. Keramický polotovar slinuli rychlostí ohřevu 100 °C/min při teplotě 1500 °C s výdrží 2 min. Vzorek byl po rychlém slinování bez viditelných trhlin a dosáhl 86 % teoretické hustoty. Numerická simulace přenosu tepla od topných elementů do vzorku však prokázala, že pokud by přenos

tepla probíhal pouze konvekcí a kondukcí, pak by teplota vzorku nedosáhla více než 1200 °C a nedošlo by k tak výraznému zhutnění vzorku. Podstatnou roli při rychlém slinování tak podle autorů hraje radiální mechanismus přenosu tepla.

Vliv radiálního přenosu tepla na základě experimentálních dat a numerické simulace popisuje Kalousek a kol. [10]. Autoři použili stejný keramický prášek jako v předchozím experimentu [9], z něhož připravili 6g vzorky pomocí izostatického lisování za studena tlaky 50–300 MPa. Beztlaké slinování bylo provedeno ve vzdušné atmosféře s rychlostí ohřevu 100 °C/min na teplotu 1500 °C s výdrží 1 min. Oproti očekávání byla závislost hustoty slinutých těles na lisovacím tlaku opačná než u keramických polotovarů (Obr. 13).



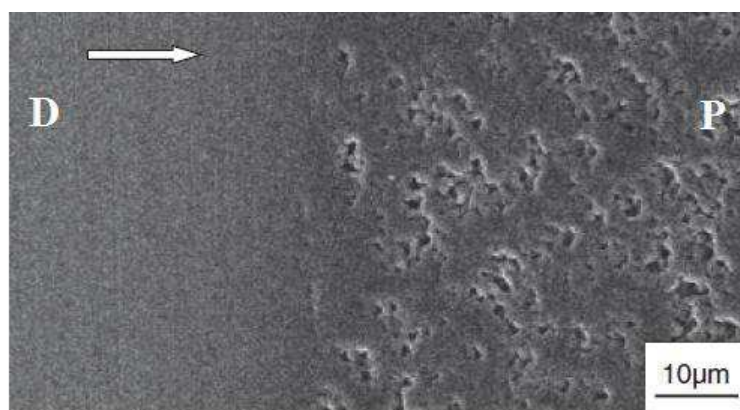
**Obr. 13** Závislost relativní hustoty keramických polotovarů a slinutých těles na lisovacím tlaku [10].

Autoři tento jev vysvětlili posílením elektromagnetického pole v blízkosti kontaktů částic. Keramické polotovary s nižší hustotou (lisované menšími tlaky) byly charakterizovány nižším počtem bodů dotyku částic, což vedlo k výraznějšímu posílení elektromagnetického pole v blízkosti kontaktních míst.

Tvorbu hutné povrchové vrstvy pozorovali také D. E. García a D. Hotza při rychlém beztlakém slinování oxidu hlinitého [31]. Z komerčně vyráběného prášku (TM-DAR, Taimei Chemical, Japonsko) vyrobili pomocí jednoosého předlisování s následným izostatickým lisováním za studena tlakem 800 MPa keramické polotovary o velikosti 4 x 5 x 40 mm. Rychlý ohřev provedli vložením vzorků do pece přehřáté na teploty 1250 °C až 1550 °C. Po výdrží v řádech několika minut dosáhli vysokých hustot (až ≈ 99 % t.d.). Vysoká rychlost zhutňování při teplotách ≥ 1350 °C byla podle autorů spojena se vznikem hutné povrchové vrstvy. V důsledku větší tepelné vodivosti vznikající hutné vrstvy se zvýšil tepelný tok k poréznímu středu vzorku a tím i množství energie dostupné pro slinování. Slinování (zhutňování) pak probíhá mechanismem růstu hutné vrstvy směrem do středu vzorku (Obr. 14). Množství energie prošlé skrze hutnou vrstvu za jednotku času popsali autoři vztahem:

$$\dot{Q} = -SK \left( \frac{\Delta T}{\Delta x} \right), \quad (2)$$

kde  $\dot{Q}$  [W] je množství energie prošlé materiálem za jednotku času,  $S$  [m<sup>2</sup>] je povrch rozhraní hutná vrstva – porézní střed vzorku,  $\Delta T$  [K] je teplotní rozdíl mezi teplotou v peci a rozhraním hutná vrstva – porézní střed vzorku,  $\Delta x$  [m] je tloušťka rostoucí hutné vrstvy, a  $K$  [W/m·K] je tepelná vodivost hutného Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za slinovací teploty. Z uvedeného vztahu (2) vyplývá, že rychlost postupu hutné vrstvy do středu vzorku je největší na počátku rychlého slinování, kdy je teplotní rozdíl ( $\Delta T$ ) největší. S postupem času  $\Delta x$  roste a  $\Delta T$  se snižuje, což má za následek snižování množství energie prošlé za jednotku času do středu vzorku. Velký pokles této energie pak může vést k zastavení růstu hutné vrstvy. Další slinování porézního středu je pak omezeno, protože hutná vrstva brání smršťování vzorku.



**Obr. 14** Snímek ze SEM znázorňující pohyb rozhraní hutná vrstva – porézní střed vzorku ve směru od povrchu vzorku (D) do středu (P) [31].

D. E. García a D. Hotza podpořili zmíněnou teorii i numerickou simulací přenosu tepla během rychlého slinování. Se spoluautory popsali v práci [28] vývoj teplotního gradientu a průběh zhutňování uvnitř keramického vzorku, a to pro celý průběh slinovacího procesu. V souladu s publikací Salamona a kol. [9] uvedli, že přenos tepla při rychlém slinování probíhá zejména radiací. Podle výsledků numerické simulace bylo radičním mechanismem přeneseno až 95 % celkového tepla pohlceného materiálem.

Z uvedené literární rešerše vyplývá, že proces rychlého slinování není zatím dostatečně vysvětlen a proto je další výzkum v této oblasti keramické technologie žádoucí.



## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Keramické práškové materiály

Pro výrobu keramických polotovarů byly použity komerční práškové materiály na bázi tetragonálního  $\text{ZrO}_2$  a hexagonálního  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uvedené v Tabulce 3.

**Tabulka 3** Použité práškové keramické materiály.

Komerční označení	Informace o prášku
AKP-30	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , čistota 99,99 %, velikost částic udávaná výrobcem: 270 nm, výrobce: Taimei Chemicals Co. (Japonsko)
TM-DAR	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , čistota 99,99 %, velikost částic udávaná výrobcem: 150 nm, výrobce: Taimei Chemicals Co. (Japonsko)
TZ-3YSB	tetragonální $\text{ZrO}_2$ (dopovaný 3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), velikost částic udávaná výrobcem: 140 nm, výrobce: Tosoh Corp. (Japonsko)
TZ-3Y	tetragonální $\text{ZrO}_2$ (dopovaný 3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), velikost částic udávaná výrobcem: 80 nm, výrobce: Tosoh Corp. (Japonsko)
TZ-3YB	tetragonální $\text{ZrO}_2$ (dopovaný 3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), velikost částic udávaná výrobcem: 60 nm, výrobce: Tosoh Corp. (Japonsko)

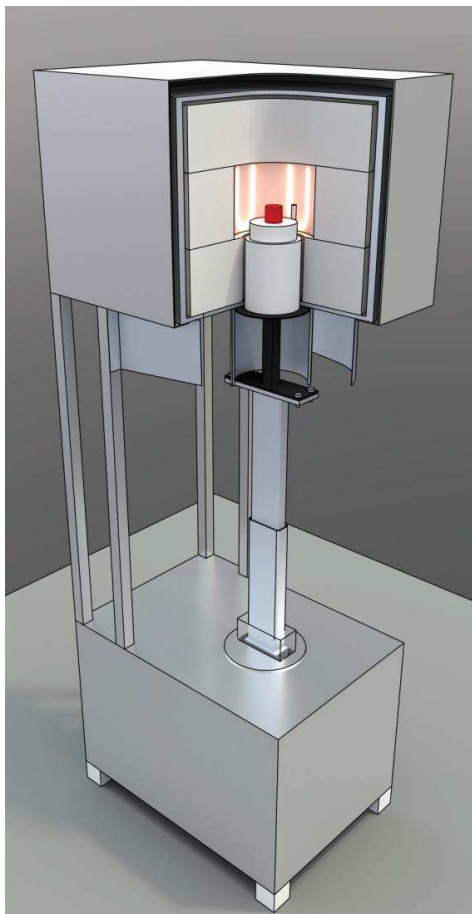
### 4.2 Příprava keramických polotovarů

Keramické polotovary byly z práškových materiálů AKP-30, TM-DAR, TZ-3YSB a TZ-3Y vyrobeny pomocí izostatického lisování za studena (CIP) tlaky 25 MPa až 300 MPa (Autoclave Engineering Inc., USA). Některé vzorky z keramických prášků TZ-3Y a všechny vzorky z prášku TZ-3YB byly z důvodu požadavku na uniformní tvar nejprve předlisovány pomocí jednoosého lisování (UNI) tlakem 25 MPa v kovové formě o průměru 16 mm a poté izostaticky lisovány za studena (CIP) tlaky 50 MPa až 300 MPa. Hmotnost vyrobených vzorků byla přibližně 5 g. Pro odstranění nečistot a nežádoucích organických chemických látek z předchozích procesů výroby byly vzorky vyžíhány v peci při teplotě 600 °C s prodlevou 2 hodiny a rychlostí ohřevu 2 °C/min.

### 4.3 Slinování keramických polotovarů

Slinování keramických polotovarů bylo prováděno ve speciální odporové peci, která se skládá z pecní komory s výsuvným dnem (Obr. 15), na které se umísťují keramické polotovary. Samotná vysokoteplotní komora je vytápěna superkantlovými topnými elementy s maximální povrchovou teplotou 1600 °C. Teplota v peci a teplota u výsuvného dna pece (u vzorků) je snímána pomocí dvou nezávislých termočlánků PtRh30-PtRh6, tzn., že v průběhu ohřevu pece a následného slinování lze obě teploty monitorovat a regulovat. Pro umožnění vysoké rychlosti ohřevu až ~2000 °C/min byla teplota v pecní komoře vždy nastavena o 60 °C až 100 °C vyšší než uvažovaná slinovací teplota. Automatické zasouvání

výsuvného dna do pece pak bylo zastaveno, když teplota u vzorků dosáhla slinovací teploty. Při každém experimentu byly na výsuvné dno pece umístěny kousky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vaty. Tím byly vzorky izolovány od pecního dna, aby byl umožněn rovnoměrnější přenos tepla, resp. bylo zabráněno ochlazování vzorku od výsuvného dna.



**Obr. 15** Schéma odporové pece s výsuvným dnem pro rychlé slinování keramických materiálů [32].

Pro slinování připravených keramických vzorků byly použity teplotní profily uvedené v Tabulce 4 a v Příloze. Uvedené slinovací cykly byly aplikovány až od teploty 700 °C, přičemž rychlost ohřevu na tuto startovací teplotu byla přibližně 20 °C/min. Konvenční slinování s rychlostí ohřevu 10 °C/min bylo zařazeno pro všechny keramické prášky z důvodu porovnání s rychlým slinováním.

#### **4.4 Studium vysokoteplotního chování keramických prášků**

Vysokoteplotní chování TZ-3Y a TZ-3YB práškových materiálů bylo vyhodnoceno pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). Pro určení hmotnostního úbytku bylo použito přibližně 400 mg keramického prášku, který byl nasypán do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kelímku a slinován ve vzdušné atmosféře rychlostí ohřevu 10 °C/min na teplotu 1450°C. Měření bylo provedeno na přístroji 96 Line TGA-DTA/DSC (Setaram Instrumentation, Francie).

**Tabulka 4** Přehled provedených slinovacích cyklů pro jednotlivé keramické práškové materiály.

Rychlost ohřevu [°C/min]	Slinovací teplota [°C]	Výdrž [min]	Rychlost ochlazení [°C/min]	Keramické vzorky				
				AKP-30	TM-DAR	TZ-3YSB	TZ-3Y	TZ-3YB
5	1500	1	100				✓	
10	1500	1	100	✓	✓	✓	✓	✓
15	1500	1	100				✓	
20	1500	1	100				✓	
50	1500	1	100				✓	
100	1500	1	100	✓	✓	✓	✓	✓
100	1500	10	100			✓		
200	1500	1	100	✓	✓	✓	✓	✓
~500	1500	1	100			✓		

## 4.5 Studium mikrostruktury

### 4.5.1 Relativní hustoty a porozimetrie

Relativní hustota byla vyhodnocována s využitím teoretických hustot  $3,99 \text{ g/cm}^3$  pro AKP-30 a TM-DAR vzorky a  $6,05 \text{ g/cm}^3$  pro TZ-3YSB, TZ-3Y a TZ-3YB vzorky. Relativní hustoty keramických polotovarů připravených pouze izostatickým lisováním za studena byly měřeny pomocí metody sycením kapalinou (nasákavost), podle normy ČSN EN 623-2. V případě jednoose předlisovaných polotovarů byla hustota určena z rozměrů a hmotnosti. Velikost pórů v keramickém polotovaru byla hodnocena pomocí rtuťové porozimetrie (Pascal 440, Porotec, Německo) pouze u keramického prášku TZ-3Y. Relativní hustoty slinutých vzorků a podíl otevřené a uzavřené pórovitosti byl určen opět pomocí metody sycením kapalinou, podle normy ČSN EN 623-2. Měření bylo provedeno na laboratorních vahách Mettler Toledo AG64 a Mettler Toledo ME104.

### 4.5.2 Příprava slinutých vzorků pro SEM

Slinuté vzorky, uvedené v Tabulce 6, byly rozříznuty na elektrické řezačce Accutom-50, (Struers, Dánsko). Po hrubém obroušení byly vzorky zality ( $210^\circ\text{C}/1 \text{ hod}$ ) do polystyrenu Krasten 127 a následně broušeny a leštěny na přístroji Tegra Pol-25 s leštící hlavou Tegra Force-5 (Struers, Dánsko). Přibližné parametry broušení a leštění, spolu s použitými brusnými a leštícími prostředky, jsou uvedeny v Tabulce 5. Po vytavení z polystyrenu byly vyleštěné vzorky očištěny v xylenu a poté tepelně leptány za účelem zviditelnění hranic zrn v peci Nabertherm HT 08/17 po dobu 5 min při teplotě  $1200^\circ\text{C}$  v případě TM-DAR vzorků, resp.  $1100^\circ\text{C}$  v případě TZ-3YSB a TZ-3Y vzorků.

**Tabulka 5** Parametry broušení a leštění vzorků.

Krok	Brusné a leštící prostředky	Zrnitost [μm]	Otáčky [ot./min]	Přítlačná síla [N]	Čas [min]
1	kotouč MD-Piano 120	120	300	30	15
	voda	-			
2	kotouč MD-Largo	9	150	20	10
	suspenze DiaPro Allegro Largo	9			
3	kotouč MD-Dac	3	150	15	10
	suspenze DiaPro Dac	3			
4	plátno MD-Dac	1	150	15	5
	suspenze DiaPro NapB	1			

#### 4.5.3 Hodnocení velikosti zrn

Mikrostruktura byla vyhodnocována pomocí elektronového skenovacího mikroskopu u tepelně leptaných TM-DAR, TZ-3YSB a TZ-3Y vzorků uvedených v Tabulce 6. Velikost zrn byla určena pomocí lineární průsečíkové metody podle normy ČSN EN 623-3 a následně vynásobena koeficientem 1,56 pro stanovení skutečné velikosti zrna [33]. Mikrostruktura byla hodnocena buď ve středové části vzorku, nebo ve dvou oblastech: středová oblast a okrajová oblast vzorku (tj. v povrchové vrstvě < 1 mm od povrchu). Pro každý vzorek byly pořízeny minimálně tři snímky mikrostruktury, přičemž na každém snímku bylo hodnoceno minimálně pět čárových segmentů.

**Tabulka 6** Přehled slinutých vzorků, u kterých byla hodnocena střední velikost zrn.

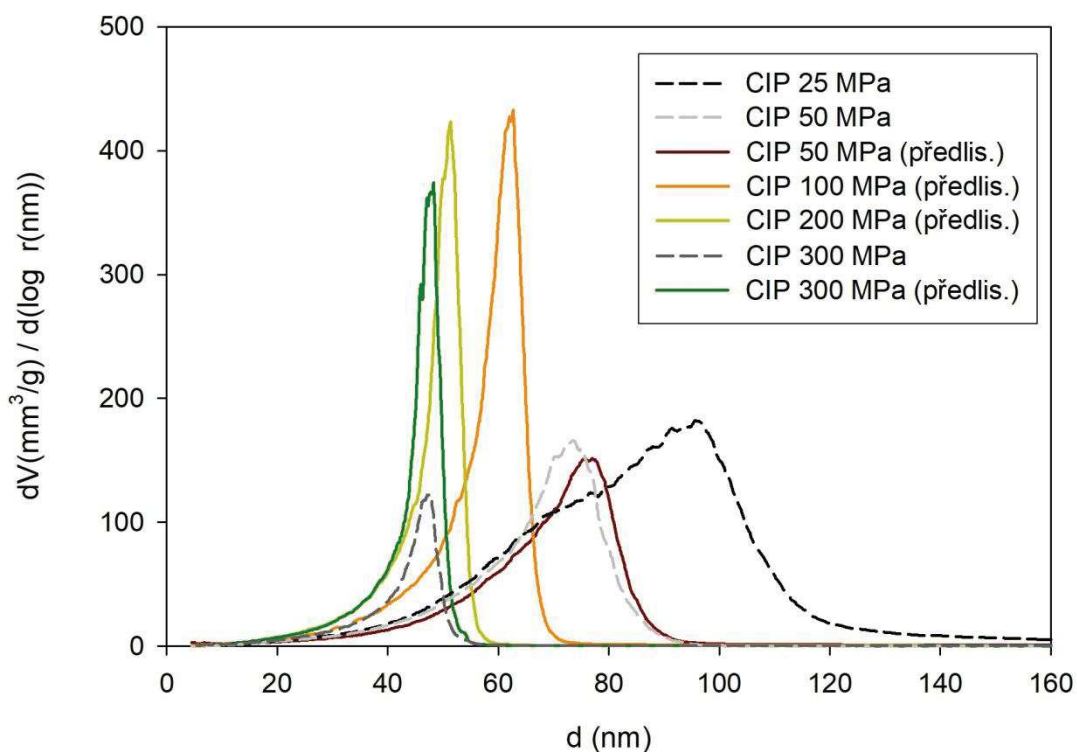
Rychlost ohřevu [°C/min]	Slinovací teplota [°C]	Výdrž [min]	Rychlost ochlazení [°C/min]	Keramické vzorky				
				TM-DAR 300 MPa	TZ-3YSB 300 MPa	TZ-3Y 25 MPa	TZ-3Y 50 MPa	TZ-3Y 300 MPa
5	1500	1	5				✓	
10	1500	1	100	✓	✓			
100	1500	1	100				✓	✓
200	1500	1	100	✓	✓	✓	✓	✓
~ 500	1500	1	100		✓			
200	1500	0,3	200				✓	✓
~ 500	1500	0,3	~ 500				✓	✓
~ 1000	1500	0,3	~ 1000				✓	✓
~ 2000	1500	0,3	~ 2000				✓	✓

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Vlastnosti keramických polotovarů

Relativní hustoty keramických polotovarů byly závislé na velikosti tlaku aplikovaného při izostatickém lisování za studena (Tabulka 7). Se zvyšujícím se tlakem byl pozorován významný nárůst relativní hustoty ( $\rho_{0rel}$ ). Vliv jednoosého předlisování o velikosti přibližně 25 MPa na hodnoty relativní hustoty je téměř zanedbatelný. Aplikace jednoosého předlisování vedla ke zvýšení relativní hustoty keramického polotovaru (o asi 1 %) pouze u vzorků, které byly izostaticky lisované nízkými tlaky. Výsledky získané rtuťovou porozimetrií ukázaly, že s rostoucím lisovacím tlakem se podle očekávání snižovala velikost pórů v keramickém polotovaru (Obr. 16). Distribuce velikosti pórů byla u všech vzorků unimodální, přičemž největší póry byly naměřeny u vzorků lisovaných tlakem 25 MPa. Jednoosé předlisování vzorků nemělo výrazný vliv na distribuci velikosti pórů v keramickém polotovaru.

Naměřené charakteristiky keramických polotovarů jsou v souladu s literaturou. V porovnání se  $ZrO_2$  vedly prášky na bázi  $Al_2O_3$  k vyšším hustotám keramických polotovarů, což je dáno zejména větší velikostí částic použitých  $Al_2O_3$  prášků.



**Obr. 16** Distribuce velikosti pórů v keramickém polotovaru TZ-3Y vzorků.

**Tabulka 7** Relativní hustoty keramických polotovarů připravených: pouze izostatickým lisováním za studena; předlisovaných přibližně 25 MPa a poté izostaticky lisovaných za studena.

CIP [MPa]	AKP-30	TM-DAR	TZ-3YSB	TZ-3Y	TZ-3Y (předlis.)	TZ-3YB (předlis.)
	$\rho_{0rel}$ [%]	$\rho_{0rel}$ [%]	$\rho_{0rel}$ [%]	$\rho_{0rel}$ [%]	$\rho_{0rel}$ [%]	$\rho_{0rel}$ [%]
25	53,5	52,9	41,5	37,4	-	-
50	55,3	55,1	44,3	40,2	41,4	42,8
100	57,2	56,5	46,9	43,6	44,4	45,2
200	58,1	57,7	49,8	-	-	-
300	58,8	58,3	51,3	49,2	49,4	49,9

## 5.2 Slinování TM-DAR a AKP-30

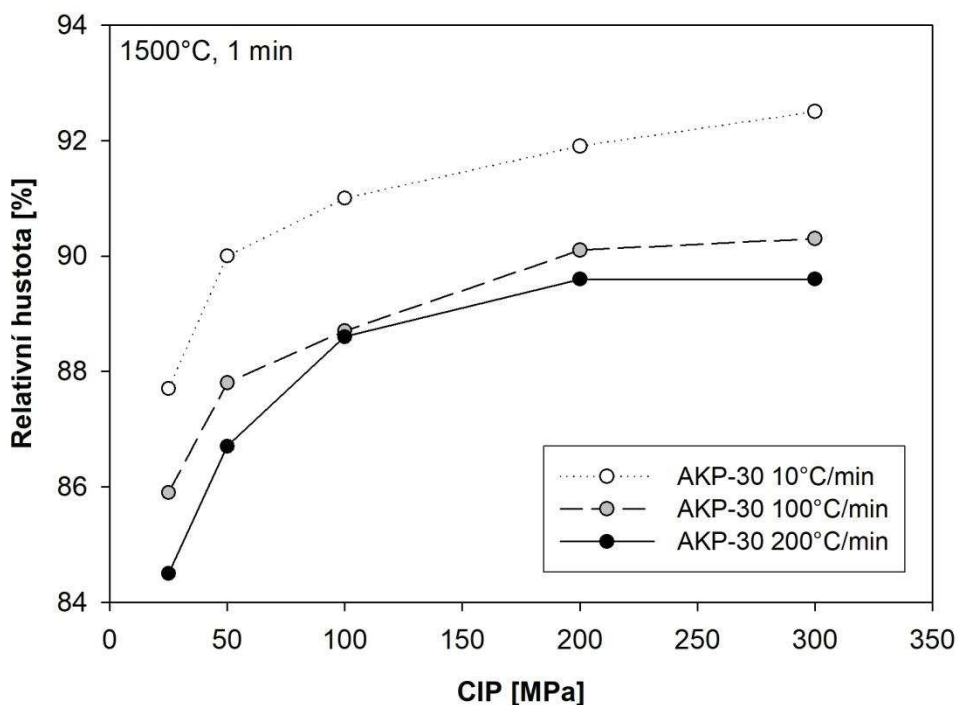
Slinuté vzorky z keramických prášků AKP-30 a TM-DAR byly po konvenčním i rychlém slinování bez viditelných trhlin a jiných defektů. Dosažené hodnoty relativních hustot ( $\rho_{rel}$ ) a otevřené pórovitosti ( $v_o$ ) slinutých TM-DAR a AKP-30 vzorků jsou uvedené v Tabulce 8 a graficky znázorněné na Obr. 17 a Obr. 18.

**Tabulka 8** Relativní hustoty ( $\rho_{rel}$ ) a otevřená pórovitost ( $v_o$ ) slinutých AKP-30 a TM-DAR vzorků.

Keramický prášek	CIP [MPa]	10 °C/min, 1500 °C, 1 min		100 °C/min, 1500 °C, 1 min		200 °C/min, 1500 °C, 1 min	
		$\rho_{rel}$ [%]	$v_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$v_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$v_o$ [%]
AKP-30	25	87,7	12,3	85,9	14,1	84,5	15,5
	50	90,0	10,0	87,8	12,2	86,7	13,3
	100	91,0	9,0	88,7	11,3	88,6	11,4
	200	91,9	8,1	90,1	10,0	89,6	10,5
	300	92,5	7,4	90,3	9,7	89,6	10,4
TM-DAR	25	96,7	0,9	96,8	0,2	96,4	1,5
	50	99,3	0,1	98,9	0,2	98,6	0,2
	100	99,9	0,1	99,5	0,1	99,3	0,2
	200	100,1	0,1	99,9	0,1	99,5	0,2
	300	100,1	0,1	99,9	0,1	99,6	0,2

Při slinování AKP-30 vzorků (velikost částic 270 nm, viz Tabulka 3) byly dosažené relativní hustoty u konvenčního slinování vyšší než u rychlého slinování, avšak ani při ohřevu 10 °C/min nebylo dosaženo více než 93 % teoretické hustoty (Obr. 17). To znamená, že vzorky nedosáhly stádia uzavřené pórovitosti, což potvrzují i vysoké hodnoty  $v_o$  (Tabulka 8). Zvýšením rychlosti ohřevu ze 100 °C/min na 200 °C/min vedlo k dalšímu poklesu hustoty. Je

tedy zřejmé, že při použití rychlého slinování tohoto materiálu s velikostí částic 270 nm by bylo pro dosažení vysokých hustot třeba použít buď delší prodlevy, nebo vyšších slinovacích teplot. Výsledná hustota vzorků rostla s rostoucím tlakem lisování a tedy s klesající velikostí pórů v keramických polotovarech, což je v souladu s klasickými teoriemi slinování. Nižší hustoty vzorků slinovaných vyššími rychlostmi ohřevu souvisí s kratší dobou strávenou na vyšší teplotě, kdy se uplatňuje difuze jako mechanismus přenosu hmoty při slinování.



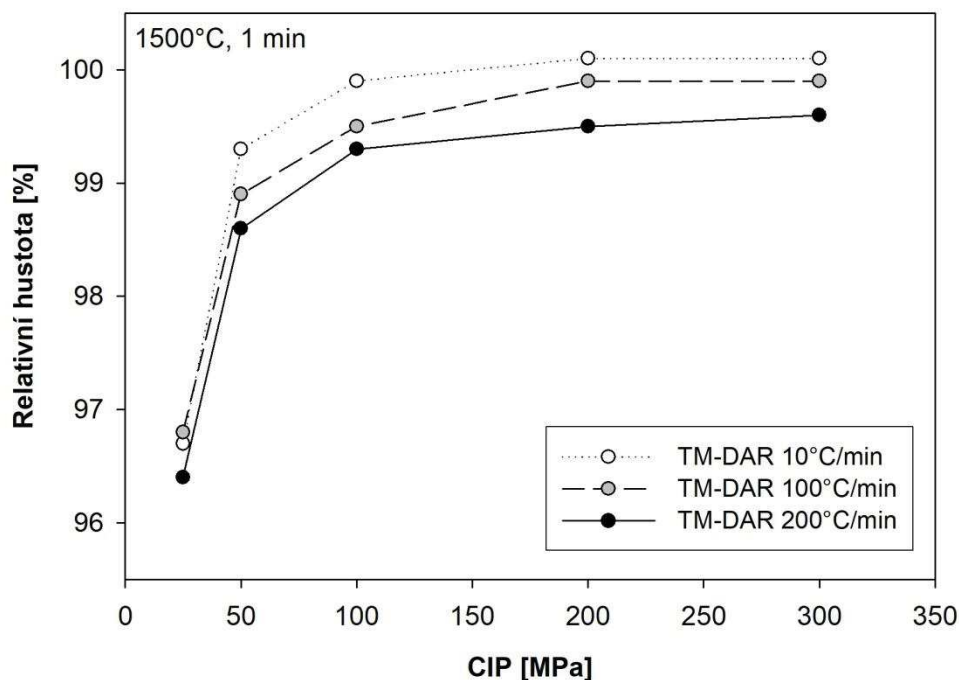
**Obr. 17** Relativní hustoty slinutých AKP-30 vzorků v závislosti na lisovacím tlaku keramického polotovaru.

V případě TM-DAR vzorků (velikost částic 150 nm, viz Tabulka 3) byly relativní hustoty rychle slinutých vzorků téměř shodné s hustotami konvenčně slinutých vzorků, přičemž i při rychlosti ohřevu 200 °C/min dosáhly vzorky lisované tlaky nad 100 MPa více než 99 % teoretické hustoty (Obr. 18) a to bez přítomnosti trhlin či defektů v materiálu.

V porovnání s výsledky uvedenými v práci [32] je zřejmé, že výška slinovací teploty hraje důležitou roli při rychlém slinování  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramik. Při rychlém slinování (100 °C/min) keramického polotovaru (cca 1 g) lisovaného tlakem 300 MPa na slinovací teplotu 1340 °C s výdrží 2 min bylo dosaženo pouze 87,6 % t.d. a vzorek stále vykazoval otevřenou pórovitost. Zvýšení slinovací teploty na 1440 °C pak vedlo k uzavření pórovitosti a hustotě 97,2 % t.d., zatímco slinovací teplota 1500 °C a výdrž pouze 1 min použitá v této práci vedla u stejně připravených a navíc mnohem větších vzorků (5 g) k relativní hustotě 99,9 % (Tabulka 8). Garcí a kol. [25], kteří slinovali TM-DAR vzorky (4 x 5 x 40 mm) připravené jednoosým lisováním tlakem 50 MPa s následným izostatickým lisováním za studena tlakem 800 MPa, využili naopak nižší slinovací teploty a mnohem delší výdrže. Aplikací rychlého ohřevu 200 °C/min na slinovací teplotu 1350 °C a výdrží 20 min dosáhli 99 % relativní hustoty při velikosti zrn 1,2  $\mu\text{m}$ . Je tedy otázkou, zda je pro vývoj mikrostruktury (velikost



zrn, relativní hustota, atd.) výhodnější aplikace vyšší slinovací teploty s krátkou prodlevou nebo naopak nižší slinovací teplota v kombinaci s dlouhou prodlevou.



**Obr. 18** Relativní hustoty slinutých TM-DAR vzorků v závislosti na lisovacím tlaku keramického polotovaru.

Velikost zrn TM-DAR vzorků, lisovaných tlakem 300 MPa, byla přibližně 4,8  $\mu\text{m}$  v případě konvenčního slinování (10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), resp. 2,7  $\mu\text{m}$  při využití rychlého slinování (200  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Mikrostruktura byla v obou případech rovnoměrná, bez gradientu velikosti zrn mezi povrchem a středem vzorků. Srovnáním výsledků rychlého slinování se [25] bylo dosaženo o 0,6 % vyšší relativní hustoty při současném nárůstu zrn o 1,5  $\mu\text{m}$ . Možným vysvětlením menších zrn získaných v práci [25] je o 500 MPa vyšší lisovací tlak, jež vedl k vyšší hustotě a menším pórům v keramickém polotovaru a umožnil efektivní slinování při nízkých teplotách.

V literatuře lze nalézt několik údajů o velikosti zrn TM-DAR keramik slinovaných jinými technikami než rychlým slinováním. Maca a kol. [19] dosáhli konvenčním slinováním (1350  $^{\circ}\text{C}$ , 30 min) vzorků, lisovaných tlakem 300 MPa, velikosti zrn 0,66  $\mu\text{m}$  při relativní hustotě 99,3 % a při použití metody dvojstupňového slinování (1328/1228  $^{\circ}\text{C}$ , 15 hod) dokonce zrna o velikosti 0,51  $\mu\text{m}$  při relativní hustotě 99,29 %. Bodišová a kol. [34] získali konvenčním slinováním (1350  $^{\circ}\text{C}$ , 1 hod) TM-DAR prášku, lisovaného tlakem 100 MPa, téměř hutné těleso s velikostí zrn 1,6  $\mu\text{m}$  a hustotě 98,7 % t.d. V porovnání s uvedenou literaturou je zřejmé, že slinovací teplota 1500  $^{\circ}\text{C}$  byla pro konvenční slinování příliš vysoká, což vedlo k výraznému zhrubnutí zrn až na 4,8  $\mu\text{m}$ . Navzdory tomu, že velikost zrn po rychlém slinování (200  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 1500  $^{\circ}\text{C}$ , 1 min) byla výrazně menší (tj. 2,7  $\mu\text{m}$  při 99,6 % t.d.), tak metoda rychlého slinování, v porovnání s jinými slinovacími metodami uváděnými v literatuře, zatím nepřináší požadované zjemnění mikrostruktury  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramik. Proto je potřeba optimalizovat slinovací cyklus např. ve smyslu snížení slinovací teploty nebo výdrže.



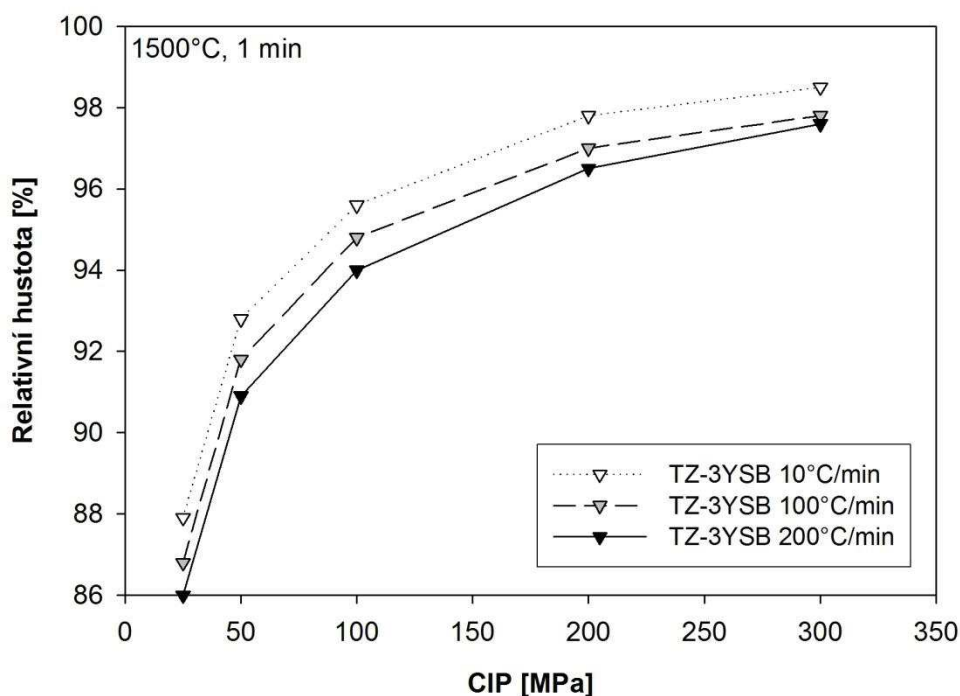
### 5.3 Slinování TZ-3YSB

Všechny slinuté TZ-3YSB vzorky (velikost částic 140 nm, viz Tabulka 3) byly po konvenčním (10 °C/min) i rychlém slinování bez viditelných trhlin a defektů. Relativní hustoty ( $\rho_{rel}$ ) a hodnoty otevřené pórovitosti ( $v_o$ ) slinutých TZ-3YSB vzorků jsou uvedené v Tabulce 9 a Příloze. Grafická závislost relativních hustot na lisovacím tlaku pro jednotlivé teplotní cykly je znázorněna na Obr. 19.

**Tabulka 9** Relativní hustoty ( $\rho_{rel}$ ) a otevřená pórovitost ( $v_o$ ) slinutých TZ-3YSB vzorků.

Keramický prášek	CIP [MPa]	10 °C/min, 1500 °C, 1 min			100 °C/min, 1500 °C, 1 min		
		$\rho_{rel}$ [%]	$s$ [%]/ $n$	$v_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$s$ [%]/ $n$	$v_o$ [%]
TZ-3YSB	25	87,9	0,1 / 2	11,3	86,8	0,1 / 2	12,9
	50	92,8	0,1 / 2	3,1	91,8	0,4 / 2	5,5
	100	95,6	0,1 / 2	0,3	94,8	0,2 / 2	0,3
	200	97,8	0,1 / 2	0,4	97,0	0,1 / 2	0,3
	300	98,5	0,1 / 2	0,4	97,8	0,1 / 2	0,3

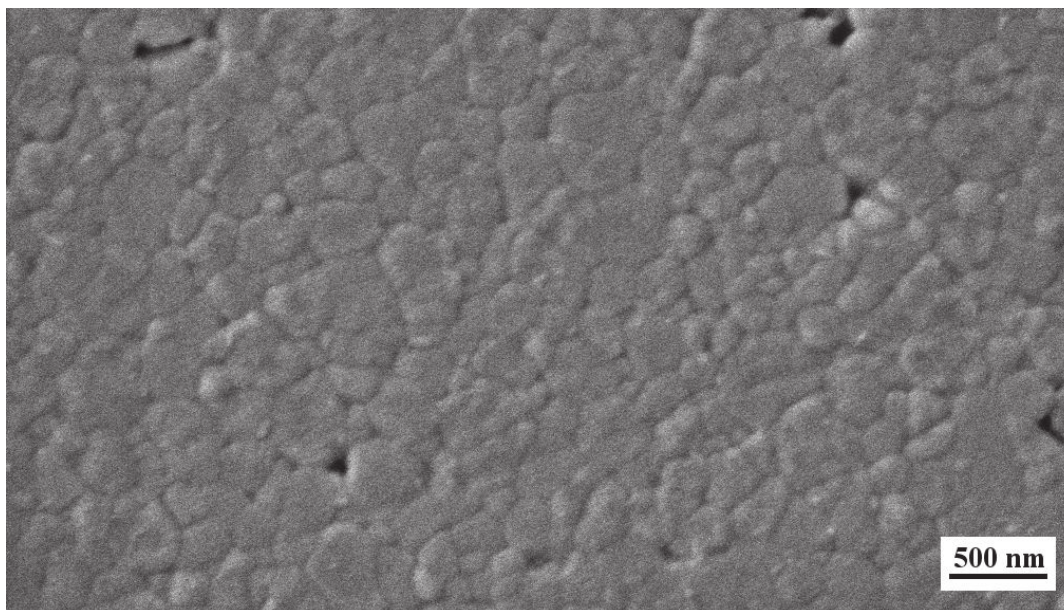
$s$  - směrodatná odchylka (vztahuje se k  $\rho_{rel}$ ),  $n$  – počet měření



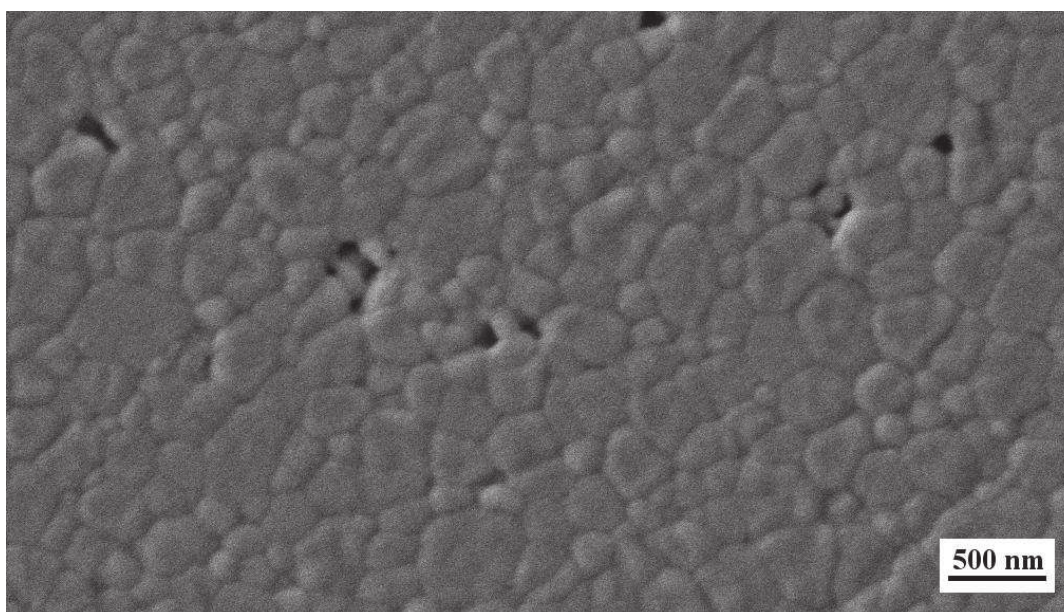
**Obr. 19** Relativní hustoty slinutých TZ-3YSB vzorků v závislosti na lisovacím tlaku.

V případě TZ-3YSB vzorků byly dosažené relativní hustoty rychle slinutých vzorků o asi 1 % nižší než u konvenčně slinutých vzorků. Hustota po slinutí podle očekávání rostla s rostoucím lisovacím tlakem keramického polotovaru. Nejvyšších relativních hustot tedy bylo dosaženo u vzorků lisovaných tlakem 300 MPa, a to 98,5 % u konvenčního slinování, resp. 97,8 % u rychlého slinování (Tabulka 9).

Vliv rychlosti ohřevu na velikost zrn byl v rámci chyby zanedbatelný. Velikost zrn slinutého keramického tělesa byla přibližně 350 nm v případě konvenčního slinování (Obr. 20), resp. 330 nm v případě rychlého slinování (Obr. 21). Fakt, že velikost zrn je o něco málo menší v případě rychlého slinování lze vysvětlit nižší hustotou keramického tělesa. Mikrostruktura byla v obou případech homogenní, v rámci chyby nebyl pozorován gradient velikosti zrn mezi povrchem a středem TZ-3YSB vzorků (viz Příloha). Výhoda rychlého slinování TZ-3YSB prášku ( $< 15$  min) v porovnání s konvenčním ( $> 1$  hod) je zřejmá - porovnatelné hustoty a velikost zrn, avšak za výrazně kratší dobu.



**Obr. 20** Mikrostruktura po tepelném leptání konvenčně slinutého ( $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ,  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 minuta) TZ-3YSB vzorku lisovaného tlakem 300 MPa.

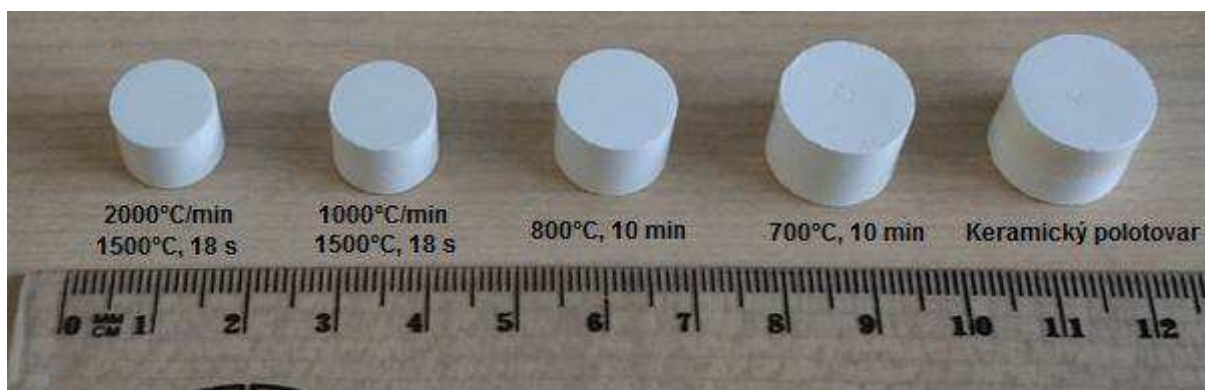


**Obr. 21** Mikrostruktura po tepelném leptání rychle slinutého ( $200\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ,  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 minuta) TZ-3YSB vzorku lisovaného tlakem 300 MPa.



## 5.4 Slinování TZ-3Y a TZ-3YB

Téměř všechny slinuté vzorky z keramických prášků TZ-3Y (velikost částic 80 nm) a TZ-3YB (velikost částic 60 nm, viz Tabulka 3) byly po rychlém i konvenčním (10 °C/min) slinování bez viditelných trhlin (Obr. 22). Obdobných výsledků se stejným keramickým práškem dosáhli Salamon a kol. [35] v případě beztlakého slinování metodou Spark Plasma Sintering. Tento výsledek je velmi zajímavý, neboť  $\text{ZrO}_2$  se vyznačuje relativně vysokou teplotní roztažností a malou tepelnou vodivostí.



**Obr. 22** Bezdefektní rychle slinuté TZ-3Y vzorky (vlevo) a původní keramický polotovar (vpravo). Pro srovnání míry smrštění jsou uvedeny vzorky žíhané při 700 °C a 800 °C.

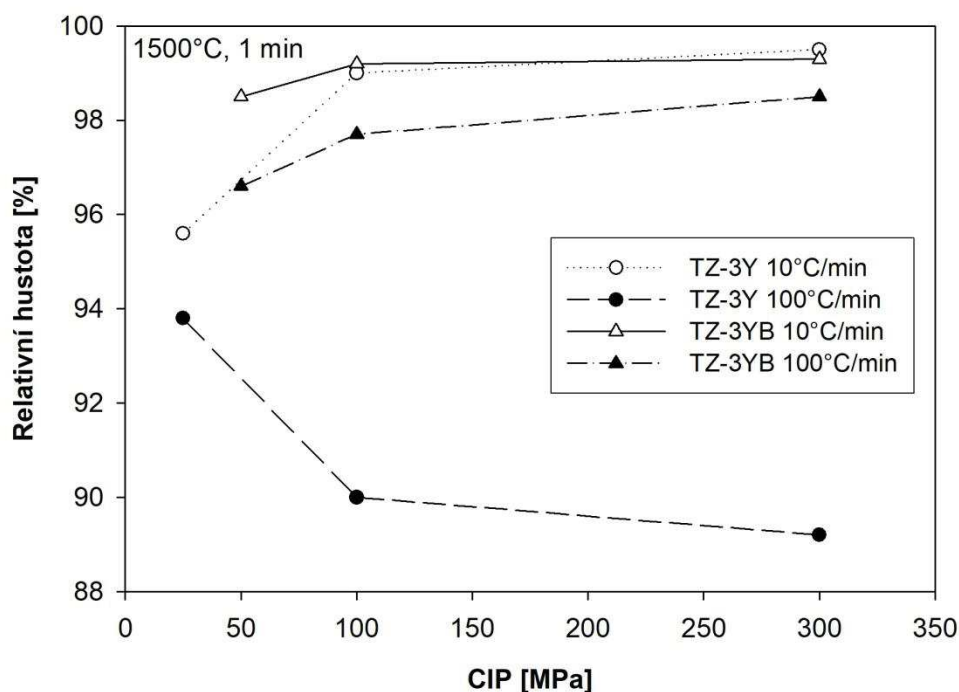
Povrchové trhliny byly pozorovány pouze u některých TZ-3Y vzorků, které byly předlisovány jednoosým lisováním (UNI) o velikosti 25 MPa a následně slinovány rychlým ohřevem. Jejich vznik byl pravděpodobně předurčen vadami v keramickém polotovaru (přítomnost mikrotrhlin vzniklých při odebírání keramického polotovaru z formy). Vlivem rychlého ohřevu, při kterém docházelo k nerovnoměrnému nárůstu vnitřní napjatosti, pak došlo k delaminaci částí vzorku. Tvrzení, že tyto trhliny jsou způsobeny zejména jednoosým lisováním keramického polotovaru, dokládá i fakt, že všechny rychle slinované TZ-3Y vzorky tvarované pouze izostatickým lisováním za studena (CIP) o velikosti 25 MPa byly po slinutí bez trhlin. Navíc vzorky z keramického prášku TZ-3YB, který obsahuje více pojiva než TZ-3Y, a je tedy vhodnější pro lisování, nevykazovaly žádné trhliny. Je tedy zřejmé, že primární příčinou trhlin u některých TZ-3Y vzorků nebylo rychlé slinování, ale defekty v keramickém polotovaru způsobené nevhodně zvolenou tvarovací metodou.

Chování prášku TZ-3Y při rychlém slinování bylo studováno již v předchozí práci [32], přičemž bylo zjištěno, že vyšších hustot dosáhly rychle slinuté TZ-3Y vzorky lisované nižším tlakem. Toto neobvyklé chování bylo u TZ-3Y vzorků potvrzeno i v této práci (Obr. 23). Rychle slinované TZ-3YB vzorky naopak vykazovaly standardní průběh slinování, tzn., že vyšších hustot dosáhly polotovary lisované vyššími tlaky. Výsledky relativních hustot ( $\rho_{rel}$ ) a otevřené pórovitosti ( $v_o$ ) slinutých TZ-3Y a TZ-3YB vzorků jsou uvedené v Tabulce 10.

**Tabulka 10** Relativní hustoty ( $\rho_{rel}$ ) a otevřená pórovitost ( $v_o$ ) slinutých TZ-3Y a TZ-3YB vzorků.

Keramický prášek	CIP [MPa]	10 °C/min, 1500 °C, 1 min			100 °C/min, 1500 °C, 1 min		
		$\rho_{rel}$ [%]	$s$ [%]/ $n$	$v_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$s$ [%]/ $n$	$v_o$ [%]
TZ-3Y	25	95,6	0,2/ 2	2,7	93,8	0,2/ 2	3,5
	100	99,0	0,1/ 2	0,3	90,0	0,1/ 2	0,1
	300	99,5	0,2/ 2	0,5	89,2	0,1/ 2	0,1
TZ-3YB	50	98,5	0,4/ 2	0,0	96,6	0,2/ 2	0,1
	100	99,2	0,2/ 2	0,1	97,7	0,1/ 2	0,0
	300	99,3	0,3/ 2	0,1	98,5	0,1/ 2	0,0

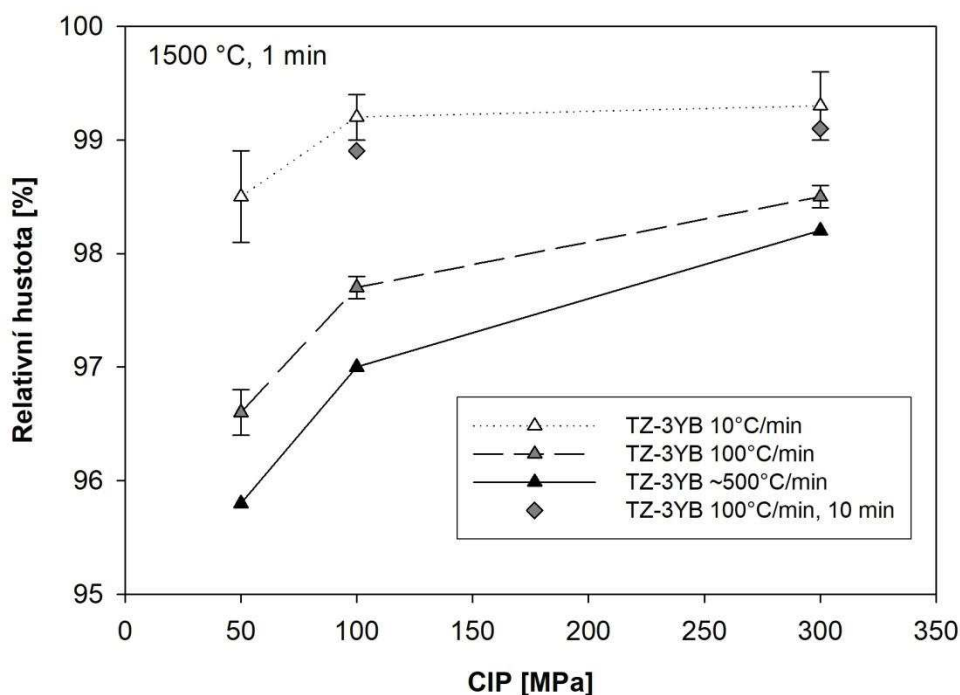
$s$  - směrodatná odchylka (vztahuje se k  $\rho_{rel}$ ),  $n$  – počet měření



**Obr. 23** Relativní hustoty slinutých TZ-3Y a TZ-3YB vzorků v závislosti na lisovacím tlaku keramického polotovaru.

Při konvenčním slinování (10 °C/min) bylo u TZ-3YB vzorků dosaženo vysokých relativních hustot (až 99,3 %). V případě rychlého slinování (100 °C/min) byly dosaženy relativní hustoty o 1 až 2 % nižší (Obr. 23, Obr. 24). Další zvyšování rychlosti ohřevu na ~ 500 °C/min vedlo opět k nižší výsledné hustotě slinutého tělesa (Obr. 24, Příloha), což bylo očekávatelné z důvodu kratšího času stráveného v oblasti vysokých teplot. Prodloužení výdrže na slinovací teplotě (v řádu několika minut) naopak vedlo ke zvýšení hustoty slinutého tělesa (Obr. 24, Příloha).

Velikost zrn slinutých TZ-3YB vzorků nebyla v této práci hodnocena a bude předmětem dalšího výzkumu. Nicméně některé práce ukázaly, že ultrajemné mikrostruktury lze dosáhnout pouze s využitím dobře optimalizovaných konvenčních technik. Maca a kol. [19] dosáhli konvenčním slinováním (1450 °C, 0 min) velikosti zrn 150 nm při hustotě 99,6 %. Hutné těleso (100 % t.d.) s velikostí zrn 300 nm získali Trunec a Maca [36] konvenčním slinováním při 1500 °C s výdrží 1 hodiny.



**Obr. 24** Relativní hustoty slinutých TZ-3YB vzorků v závislosti na rychlosti ohřevu a lisovacím tlaku.

Konvenčním slinováním TZ-3Y vzorků (velikost částic 80 nm) bylo dosaženo obdobně jako u TZ-3YB vzorků vysokých relativních hustot (95,6 % a vyšších). S rostoucím lisovacím tlakem docházelo k růstu relativní hustoty, a to až na 99,5 % u vzorků lisovaných tlakem 300 MPa (Tabulka 10). Vzhledem k tomu, že s lisovacím tlakem klesala velikost pórů v tělese (Tabulka 7, Obr. 16), je toto chování očekávané a v souladu s dosud publikovanými poznatky [36]. Naopak neočekávané chování (popsané doposud jen v [10, 32]) bylo pozorováno u vzorků slinutých rychlým slinováním. U těchto vzorků byla změřená relativní hustota menší než u konvenčního slinování, nejvyšší hodnoty (93,8 %) však dosáhl vzorek lisovaný tlakem 25 MPa, tedy vzorek s největšími póry. V případě vyššího lisovacího tlaku 100 MPa hustota klesla na 90,0 % a při lisovacím tlaku 300 MPa byla 89,2 %. Podrobněji jsou proto slinovací chování a mikrostruktura těchto vzorků popsány v následujících kapitolách.

## 5.5 Core-shell struktura u TZ-3Y vzorků lisovaných vyššími tlaky

Přítomnost hutné vnější vrstvy a porézního středu, tzv. core-shell struktury, u rychle slinovaných TZ-3Y vzorků byla v předchozí práci [32] podložena velmi nízkými hodnotami otevřené pórovitosti při nízké relativní hustotě slinutého vzorku, což se potvrdilo i v této práci

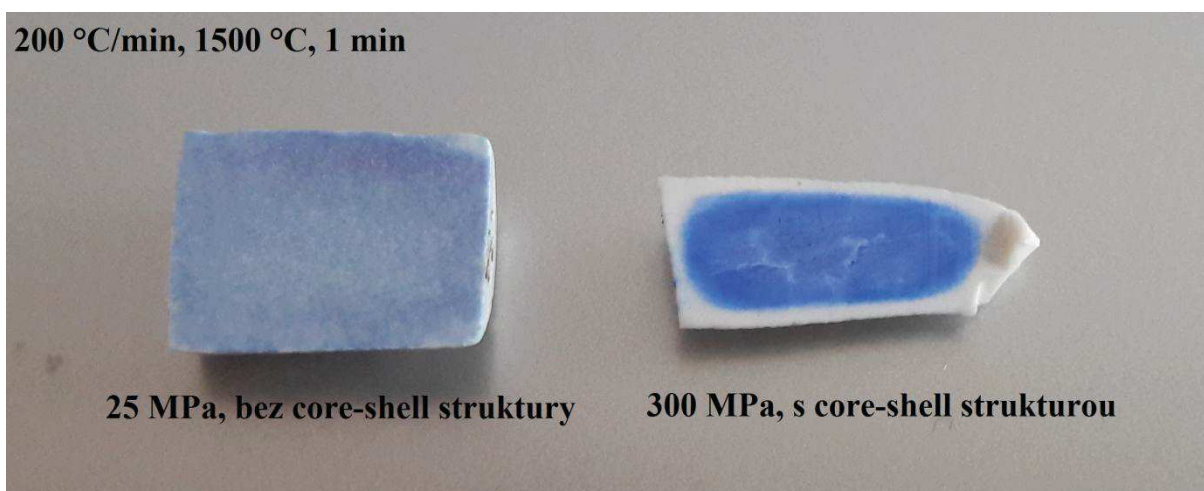
(Tabulka 10). Z dostupné literatury [18] vyplývá, že uzavírání pórovitosti u tetragonálního  $\text{ZrO}_2$  nastává kolem 92 až 93 % relativní hustoty. Rychle slinuté TZ-3Y vzorky lisované tlakem 100 MPa a 300 MPa dosáhly pouze 90 %, resp. 89,2 % relativní hustoty, což je příliš nízká hodnota na to, aby byla otevřená pórovitost menší než 1 % (Tabulka 10). Vysvětlením tedy je, že vnější povrchová vrstva vzorku slinula do vysokých hustot (jak tomu odpovídá nízká hodnota otevřené pórovitosti) a vnitřek vzorku zůstal poréznější. Pro potvrzení core-shell struktury byly slinuté vzorky rozříznuty a poté u nich byl opět stanoven podíl otevřených pórů. Výsledkem bylo, že vzorky po rozříznutí vykazovaly otevřenou pórovitost, což potvrdilo přítomnost hutné vnější vrstvy, viz Tabulka 11.

**Tabulka 11** Přehled relativních hustot ( $\rho_{rel}$ ) a hodnot otevřené pórovitosti ( $v_o$ ) tří rychle slinutých TZ-3Y vzorků (25 MPa, 100 MPa a 300 MPa), před a po rozříznutí.

Keramický prášek	CIP [MPa]	Slinutý vzorek (vcelku)		Rozříznutý slinutý vzorek (1. polovina)		Rozříznutý slinutý vzorek (2. polovina)	
		$\rho_{rel}$ [%]	$v_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$v_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$v_o$ [%]
TZ-3Y	25	93,8	3,5	93,8	3,6	94,2	3,3
	100	99,0	0,1	91,4	2,4	89,2	5,0
	300	89,2	0,1	89,6	6,0	89,7	6,2

### 5.5.1 Stanovení parametrů core-shell struktury

Hloubka hutné vrstvy byla vyhodnocována po rozříznutí slinutých vzorků. Hodnocení bylo založeno na principu kapilárních zkoušek. Na řeznou plochu byl v dostatečném množství nanesen inkoust (pomocí fixu), který následně vnikl do otevřených pórů. Po uplynutí cca 2 min byl přebytek inkoustu z povrchu odstraněn pomocí etanolu. V místech hutné vnější vrstvy byl veškerý inkoust odstraněn, zatímco v místech porézního středu vzorku zůstala barevná indikace. Pomocí metody penetrace fixu byla přibližná hloubka core-shell struktury u rychle slinutých TZ-3Y vzorků (200 C°/min) stanovena na přibližně 0,5 mm (Obr. 25).



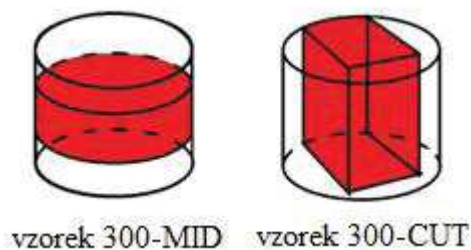
**Obr. 25** Hodnocení přítomnosti core-shell struktury pomocí metody penetrace fixem.

### 5.5.2 Faktory ovlivňující přítomnost core-shell struktury

#### *Vliv technologie výroby keramického polotovaru na core-shell strukturu*

Příprava keramických polotovarů byla provedena pomocí odlišných lisovacích metod – pouze jednoosé předlisování (UNI) tlakem 25 MPa, jednoosé předlisování tlakem 25 MPa následované izostatickým lisováním za studena (UNI + CIP) a pouze izostatické lisování za studena (CIP). Z dostupné literatury (kap. 3.1.1) je zřejmé, že jednoosé lisování vytváří, na rozdíl od izostatického lisování za studena, větší nehomogenitu ve struktuře keramického polotovaru (Obr. 2). Bylo tedy nutné ověřit, zda core-shell struktura vzniká až při rychlém ohřevu nebo je její vznik předurčen nehomogenní strukturou keramického polotovaru.

Z tohoto důvodu byly slinuty různé části keramických polotovarů – vytvořené rozříznutím, zbrošením, vykrojením z výlisku, jak je znázorněno na Obr. 26. Tyto části vzorků, které byly získány z tablet předlisovaných tlakem 25 MPa a následně izostaticky lisovaných tlakem 300 MPa, byly slinuté rychlostí ohřevu 100 °C/min na slinovací teplotu 1500 °C s výdrží 1 min. Dosažené relativní hustoty byly 92,2 % (vzorek 300-MID) a 92,8 % (vzorek 300-CUT). Hodnoty otevřené pórovitosti byly u obou vzorků 0,1 %, tzn. obdobné hodnoty jako u původních (celých) vzorků. Na základě těchto výsledků lze tedy konstatovat, že potenciální přítomnost nerovnoměrné struktury po lisování nehraje zásadní roli při tvorbě core-shell struktury. Core-shell struktura tedy byla pozorována u všech rychle slinutých TZ-3Y vzorků lisovaných tlakem  $\geq 50$  MPa nezávisle na kombinaci použitých tvarovacích metod. Nasákavost (otevřenou pórovitost) vykazovaly pouze vzorky UNI 25 MPa a CIP 25 MPa, u kterých se hutná vnější slupka nevytvořila.

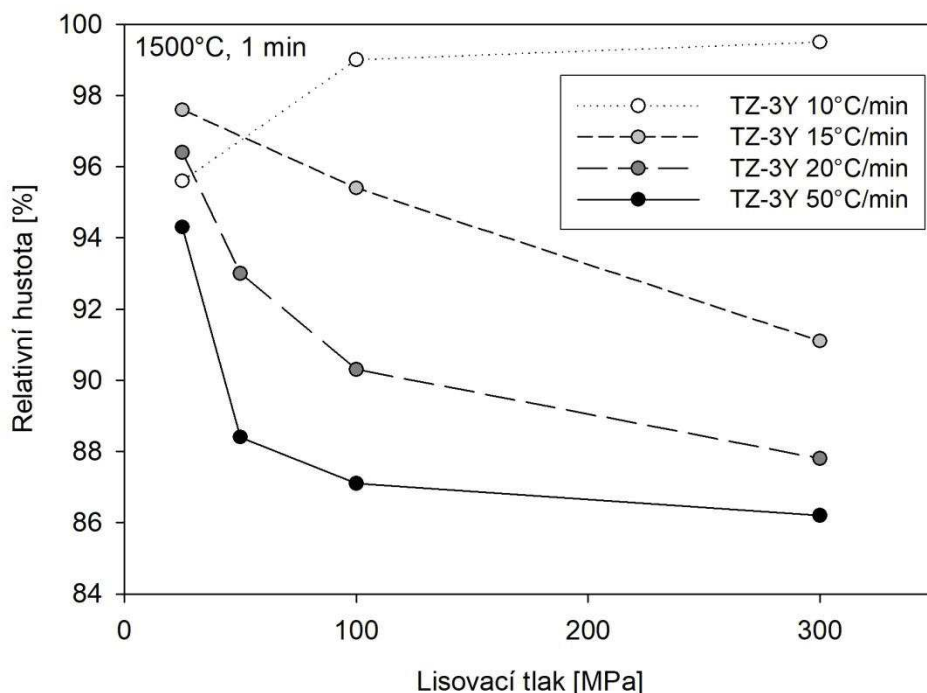


**Obr. 26** Schematické znázornění tvaru keramických polotovarů vyrobených z původních jednoose předlisovaných a následně izostaticky lisovaných tablet.

#### *Vliv rychlosti ohřevu*

Přítomnost core-shell struktury tedy byla zjištěna u TZ-3Y vzorků (velikost částic 80 nm), které byly lisované tlakem  $\geq 50$  MPa a slinuté rychlostí ohřevu 100 °C/min a vyšší. Obr. 27 popisuje závislost relativní hustoty na lisovacím tlaku a na rychlosti ohřevu. V případě rychlosti ohřevu 10 °C/min dosáhly vyšší hustoty vzorky lisované vyšším tlakem. Trend chování vzorků slinovaných rychlostí  $\geq 15$  °C/min byl však opačný - vyšší hustoty dosáhly vzorky lisované nižšími tlaky. Z nulové hodnoty otevřené pórovitosti (viz Příloha), je patrné, že i při rychlosti 15 °C/min se u TZ-3Y vzorku lisovaného tlakem 300 MPa vytvoří hutná vnější vrstva. Podle očekávání pak bylo potvrzeno, že se zvyšující se rychlostí ohřevu docházelo k poklesu výsledné hustoty vzorků (Obr. 27).





**Obr. 27** Vliv rychlosti ohřevu na relativní hustoty slinutých TZ-3Y vzorků.

Uvedené výsledky ukazují, že rychlost ohřevu měla významný vliv na tvorbu core-shell struktury u TZ-3Y vzorků. V případě vyšších lisovacích tlaků se již rychlost ohřevu 15 °C/min ukázala jako dostatečně vysoká pro tvorbu core-shell struktury. Tento výsledek je velmi zajímavý a dosud nebyl nikdy ani komunikován v průmyslové praxi (kde je použitý práškový materiál často využíván pro přípravu produktů s vysokou přidanou hodnotou, včetně biokeramik) ani publikován ve vědeckých pracích.

#### *Vliv slinovací teploty*

Chen a Mayo ve své práci [24] rychle slinovali nanokrystalický prášek  $\text{ZrO}_2$  - 3mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  s velikostí částic 15 nm, přičemž pozorovali obdobné chování, jako tomu bylo v této práci u materiálu TZ-3Y. Přítomnost hutné vnější slupky spolu s nízkými relativními hustotami pozorovali při rychlostech ohřevu  $\geq 2$  °C/min a slinovacích teplotách  $> 1100$  °C. Z toho důvodu byl zkoumán i vliv výšky slinovací teploty na vznik core-shell struktury (hutné vnější vrstvy).

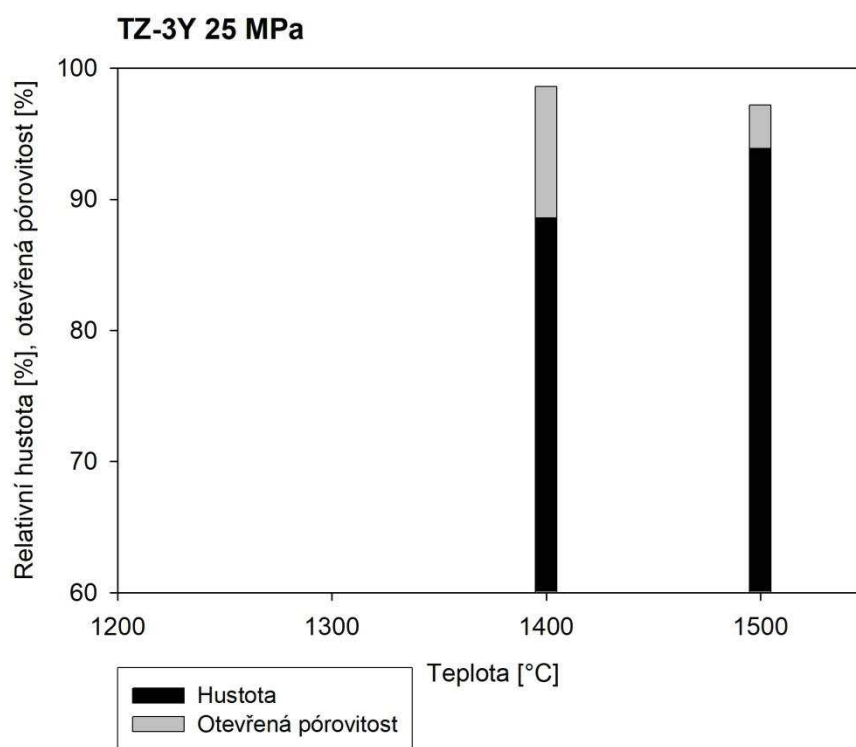
V této práci byla slinovací teplota při většině experimentů volena jako konstantní parametr, a to 1500 °C. Jak ukázaly následující experimenty, vznik hutné vnější vrstvy během rychlého slinování byl pozorován i při nižších slinovacích teplotách. Výsledky těchto experimentů jsou uvedeny v Tabulce 12, která porovnává dosažené relativní hustoty po rychlém slinování (100 °C/min, 1 min) v závislosti na výšce slinovací teploty a lisovacím tlaku. Z hodnot otevřené pórovitosti (Tabulka 12) je patrné, že core-shell struktura vzniká u TZ-3Y vzorků lisovaných tlakem 300 MPa okolo teploty 1300 °C, zatímco u vzorků lisovaných tlakem 50 MPa až okolo teploty 1400 °C a v případě 25MPa vzorku nevzniká vůbec. Hutná vnější vrstva, která brání dalšímu zhutňování keramického tělesa, tedy vzniká u 300 MPa vzorků dříve než u vzorků lisovaných nižšími tlaky a proto je hustota slinutých 300 MPa vzorků nejnižší (Obr. 23). Další důsledek hutné vnější vrstvy je, že i při zvýšení



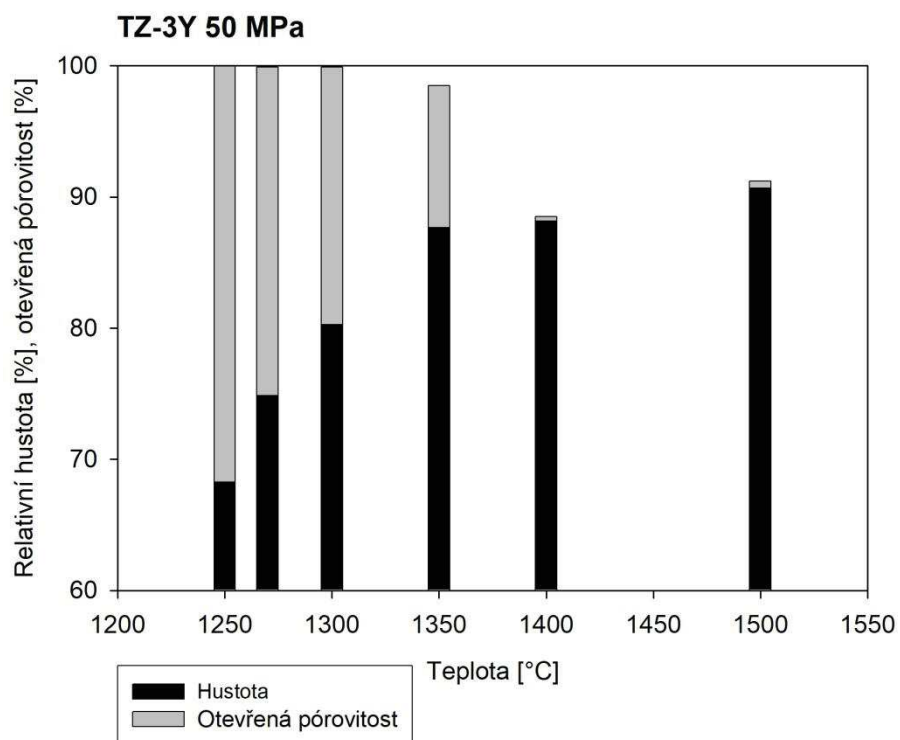
slinovací teploty nedochází k výraznějšímu zhutňování. Graficky je nárůst relativní hustoty a pokles otevřené pórovitosti pro zvyšující se slinovací teplotu a různé lisovací tlaky znázorněn na Obr. 28, Obr. 29 a Obr. 30.

**Tabulka 12** Relativní hustoty a hodnoty otevřené pórovitosti rychle slinutých (100 °C/min) TZ-3Y vzorků v závislosti na výšce slinovací teploty.

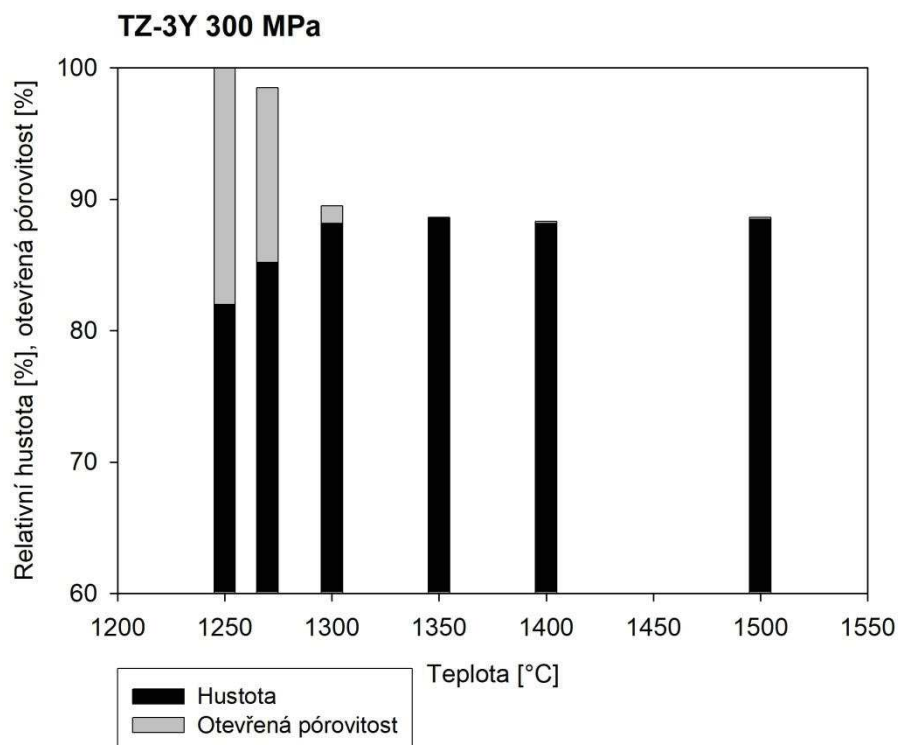
Slinovací teplota [°C], výdrž [min]	CIP 25 MPa		předlis. CIP 50 MPa		předlis. CIP 100 MPa		předlis. CIP 300 MPa	
	$\rho_{rel}$ [%]	$\nu_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$\nu_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$\nu_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$\nu_o$ [%]
1250, 0	-	-	68,3	31,7	-	-	82,0	18,0
1270, 0	-	-	74,9	25,0	-	-	85,2	13,3
1300, 0	-	-	80,3	19,6	83,2	16,0	88,2	1,3
1350, 0	-	-	87,7	10,8	87,8	0,5	87,8	0,5
1400, 0	-	-	88,2	0,3	-	-	-	-
1400, 1	88,6	10,0	-	-	88,9	0,1	88,2	0,1
1500, 1	93,8	3,5	-	-	90,0	0,1	89,2	0,1
1500, 10	-	-	88,0	0,1	85,6	0,4	85,4	0,1



**Obr. 28** Vývoj relativní hustoty a podílu otevřené pórovitosti TZ-3Y vzorků lisovaných tlakem 25 MPa v závislosti na výšce slinovací teploty (při rychlosti ohřevu 100°C/min a výdrži 1 min).



**Obr. 29** Vývoj relativní hustoty a podílu otevřené pórovitosti TZ-3Y vzorků lisovaných tlakem 50 MPa v závislosti na výšce slinovací teploty (při rychlosti ohřevu 100°C/min bez výdrže, resp. 1min výdrží v případě teploty 1500°C).

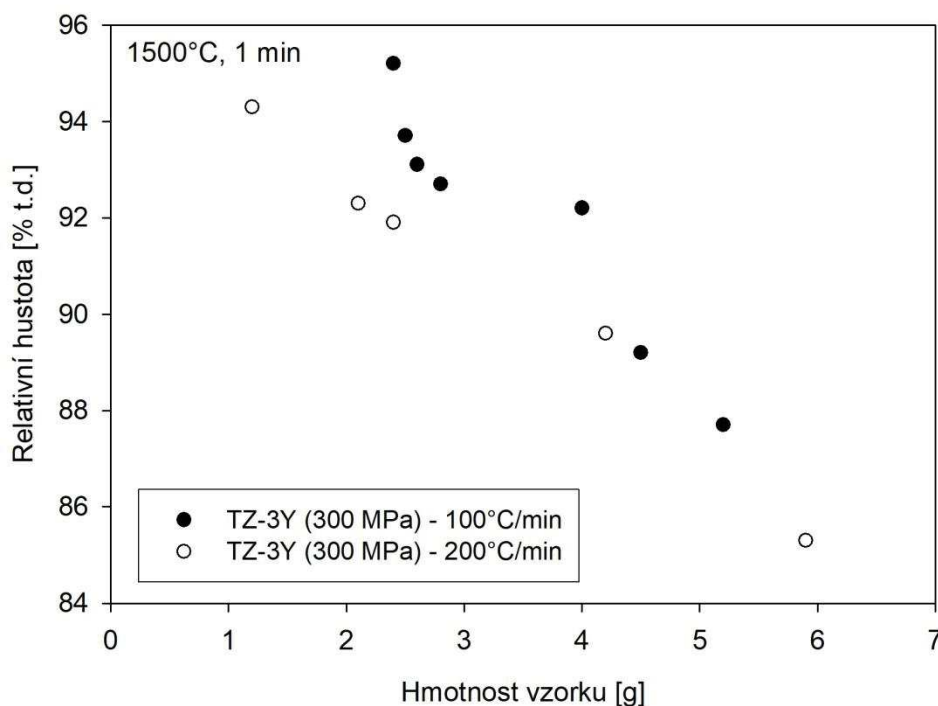


**Obr. 30** Vývoj relativní hustoty a podílu otevřené pórovitosti TZ-3Y vzorků lisovaných tlakem 300 MPa v závislosti na výšce slinovací teploty (při rychlosti ohřevu 100°C/min bez výdrže, resp. 1min výdrží v případě teploty 1400 °C a 1500°C).

Uvedené výsledky ukazují, že vznik uzavřené vnější vrstvy (core-shell struktury) je závislý na mikrostruktuře keramického polotovaru, přičemž tato vrstva vzniká nejdříve (při nejnižších teplotách) u vzorků s nejlepší mikrostrukturou (nejmenšími póry) keramických polotovarů. Tato skutečnost nevylučuje, že podobné chování nevykazovaly i vzorky TZ-3YB, nicméně pouze u vzorků TZ-3Y to vedlo k dalšímu zastavení zhutňování celého vzorku.

#### *Vliv velikosti vzorku na core-shell strukturu*

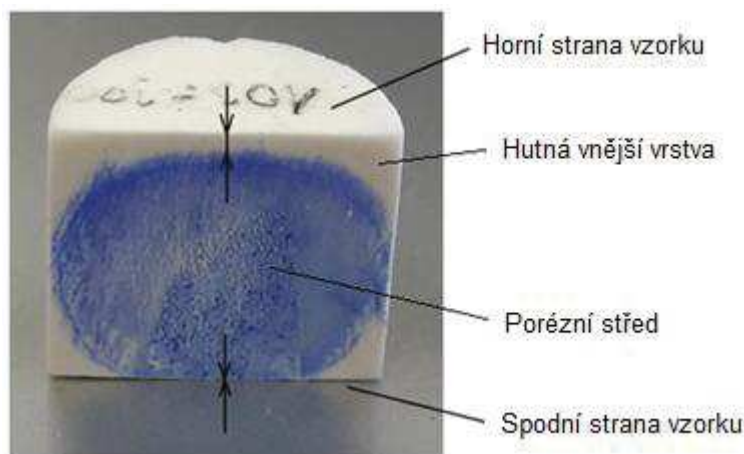
Závislost relativní hustoty rychle slinutých TZ-3Y vzorků s core-shell strukturou (CIP 300 MPa) na hmotnosti vzorků je uvedena na Obr. 31. Je nutné zmínit, že všechny vzorky byly objemového charakteru (tzn., že všechny tři rozměry nabývaly významných hodnot), většinou tvaru tablety. Hloubka hutné vnější vrstvy při rychlém slinování byla metodou penetrace fixu stanovena do hloubky cca 0,5 mm (kapitola 5.5.1). To znamená, že vzorky s velmi malým objemem nebo vzorky tvaru tenké desky budou tvořeny pouze vnější hutnou vrstvou bez porézního středu, a negativní vliv core-shell struktury ve smyslu poklesu hustoty se u nich neprojeví. U objemových vzorků však s nárůstem objemu roste podíl porézního středu v neprospěch hutné vrstvy, což vede k nižší výsledné hustotě slinutého tělesa. Z Obr. 31 je patrné, že vzorek o hmotnosti 1,2 g dosáhl relativní hustoty 94,3 %, zatímco hmotnější 5,9g vzorek pouze 85,3 % relativní hustoty při stejné rychlosti ohřevu.



**Obr. 31** Závislost relativní hustoty na hmotnosti rychle slinutých TZ-3Y vzorků (tvaru tablet) s core-shell strukturou.

### *Vliv polohy vzorku v peci*

Na Obr. 32 je pomocí metody penetrace fixem zviditelněná oblast hutné vnější slupky a poréznějšího středu vzorku. Je patrné, že hutná vnější vrstva má největší tloušťku na horní straně vzorku, která byla jako první vystavena vyšším teplotám (při zasouvání vzorků do pecní komory) a radiačnímu záření topných elementů pece. Naopak spodní strana vzorku, která byla v kontaktu s izolující vatou, je téměř bez hutné vrstvy.



**Obr. 32** Tloušťka hutné vnější slupky v závislosti na poloze vzorku v peci. Vzorek byl předlisovaný tlakem 25 MPa a následně izostaticky lisovaný tlakem 300 MPa.

### **5.6 Rozdílné chování TZ-3Y a TZ-3YB vzorků**

Negativní vliv rychlého slinování TZ-3Y prášku ve smyslu poklesu hustoty, jak jej popsali Chen a Mayo [24], však není pozorován vždy. Kim a Kim [29], kteří použili stejný prášek a obdobné tvarovací metody zjistili, že když je keramický prášek nejprve kalcinován při teplotě 1100 °C po dobu 1 hod a pak rychle slinován, tak k poklesu hustoty nedojde. Rychlým slinováním (500 °C/min, 1430 °C, 1 hod) takto získali téměř hutný vzorek o hustotě 99,1 % t.d., zatímco u vzorku kalcinovaného při nižší teplotě 600 °C po dobu 4 hodin dosáhli pouze 90,7 % t.d. Možnou příčinou poklesu hustoty rychle slinutých vzorků je podle Kima a Kima přítomnost nečistot na bázi chlóru, který je v keramickém prášku v nepatrné míře zastoupen již z procesu výroby [37].

V předchozí práci [32] byl negativní dopad rychlého slinování na výslednou hustotu TZ-3Y vzorků vysvětlen jako důsledek teplotního gradientu mezi povrchem a středem keramického tělesa při rychlém ohřevu, tedy v souladu s publikací [24]. Důsledkem teplotního gradientu byl gradient rychlosti zhutňování keramického tělesa, vlivem něž dosáhla povrchová vrstva materiálu stádia uzavřené pórovitosti dříve než střed vzorku. Hutný povrch pak omezoval další smršťování tělesa. Tato teorie byla podpořena i hodnotami relativních hustot slinutých vzorků: TZ-3Y vzorky lisované vyššími tlaky (s menší velikostí pórů) dosáhly při rychlém ohřevu nižších hustot (Tabulka 10), protože u nich hutná vnější vrstva vznikla dříve (při nižší teplotě), viz rovnice (1), a více se tedy projevil její negativní dopad na další zhutňování. Vysvětlení vyšších hustot u vzorků lisovaných nižšími tlaky bylo dále podpořeno teorií o posílení elektromagnetického pole v blízkosti kontaktů částic, jež byla publikována Kalouskem a kol. [10].

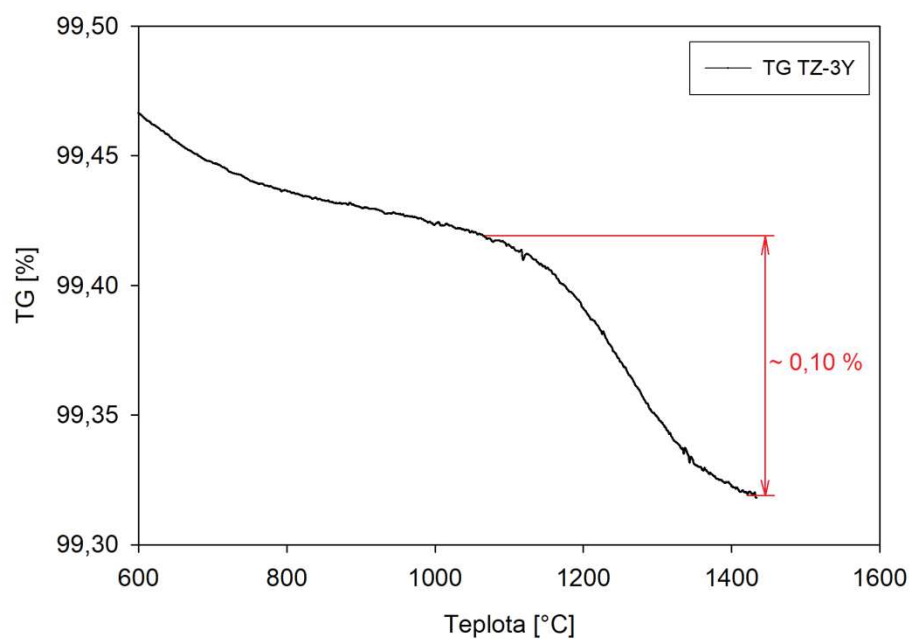
V této práci byl však studován i materiál TZ-3YB, který by měl vykazovat podobné chování, jaké bylo popsáno v pracích [10, 24, 32], protože má stejnou tepelnou vodivost, obdobnou velikost částic i charakteristiky keramického polotovaru. Je tedy zřejmé, že teplotní gradienty vznikající při rychlém ohřevu, nejsou jedinou příčinou tvorby core-shell struktury. Z tohoto důvodu byly zkoumány významné vlastnosti keramických polotovarů i slinutých těles z TZ-3Y a TZ-3YB prášků ve snaze nalézt odlišnost v chování těchto dvou materiálů.

Důležitou veličinou popisující keramický polotovar je jeho hustota a mikrostruktura. Jedno z možných vysvětlení vzniku core-shell struktury by tedy mohlo souviset se strukturou keramického polotovaru. Nehomogenní struktura, se záporným gradientem hustoty od povrchu do středu keramického polotovaru (způsobená lisováním keramického prášku), by mohla vést k přednostnímu slinutí povrchové vrstvy. Ta by se dále nesmršťovala a bránila by zhutňování porézního středu vzorku. Tato teorie však byla vyloučena, protože i vzorky vyříznuté z keramických polotovarů TZ-3Y vzorky (Obr. 26) měly core-shell strukturu.

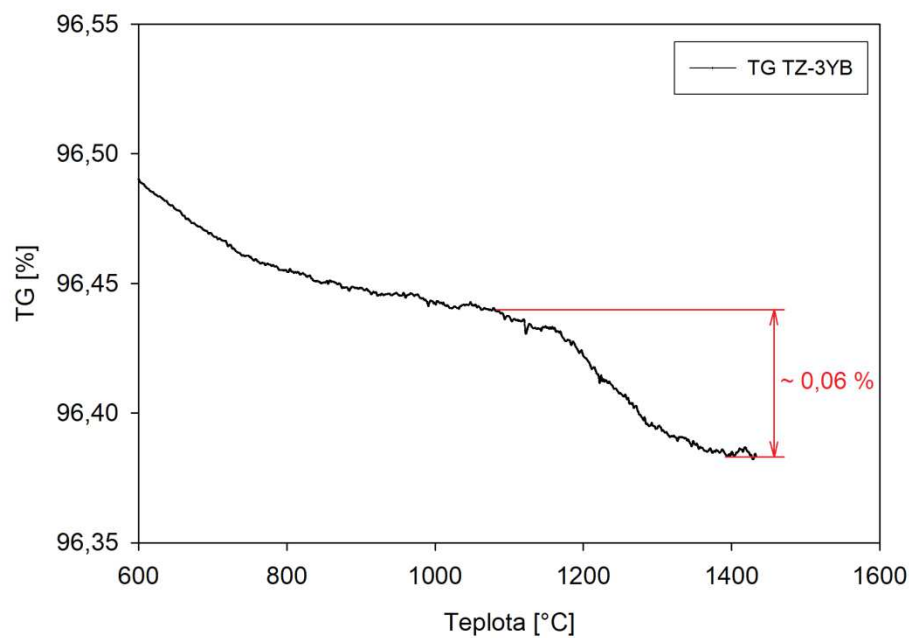
Zajímavým zjištěním bylo, že při snaze doslinout TZ-3Y vzorky s core-shell strukturou o relativní hustotě 85 % konvenčním slinováním (10 °C/min, 1500 °C, 6 hod) nedošlo ke zhutnění, ale k poklesu relativní hustoty na 82 % a nárůstu rozměrů vzorku ve všech směrech (tzv. desintering). V případě rozříznutého vzorku s core-shell strukturou naopak došlo k nárůstu hustoty z 85,6 % t.d. na 98,6 % t.d. To vede k úvaze o možném přetlaku plynu vyvolaném těkavými látkami, s největší pravděpodobností sloučeninami chlóru, jak uvádí ve své práci Kim a Kim [29]. Po vytvoření hutné vnější vrstvy jsou plynné látky uzavřeny v porézním středu vzorku, a působí tak proti dalšímu smršťování. Tlak plynu v uzavřené soustavě se navíc zvyšuje s rostoucí teplotou, což by vysvětlovalo nárůst objemu vzorku (a tedy pokles jeho hustoty způsobený pravděpodobně creepem hutné povrchové vrstvy [38]) při pokusu jej doslinout. V případě vzorku s core-shell strukturou, který byl nejprve rozříznut a následně slinován (10 °C/min, 1500 °C, 6 hod), pravděpodobně došlo k úniku plynných látek skrze otevřené póry, a hustota vzorku se podle očekávání zvýšila. Teorie je rovněž v souladu s dalším pozorovaným jevem - vyšší lisovací tlak TZ-3Y vzorků vedl k nižším hustotám po rychlém slinování. Z rovnice (1) a experimentálních dat uvedených na Obr. 29 a Obr. 30 je zřejmé, že vzorky lisované vyšším tlakem (tj. s menšími póry) vytvoří hutnou vnější vrstvu dříve, tj. při nižších teplotách. Čím dříve vznikne hutná vnější vrstva, tím více plynných látek zůstane uzavřeno v porézním středu vzorku a tím nižší bude hustota vzorku po slinutí. V případě velmi nízkého lisovacího tlaku (TZ-3Y vzorky lisované tlakem 25 MPa) vzorky nedosáhnou při rychlém slinování uzavřené pórovitosti (Obr. 28) a efekt přetlaku plynu se neprojeví. Další faktor podporující tuto hypotézu, je geometrický tvar hutné vnější slupky, která nemá konstantní tloušťku (viz např. Obr. 32), a je zřejmé, že dokud není hutná vnější vrstva přítomna po celém povrchu, může růst směrem dovnitř tělesa [31]. Tento děj je však zastaven v okamžiku, kdy se celé těleso stává uzavřeným systémem (viz Obr. 32), ze kterého by případné plynné nečistoty nemohly odcházet.

Výše zmíněné úvahy o negativním působení těkavých látek pak byly podpořeny výsledky z termogravimetrické analýzy (TGA) prášků, které potvrdily, že od teploty přibližně 1100 °C docházelo k výraznějšímu úbytku hmotnosti. Z Obr. 33 a Obr. 34 je patrné, že v intervalu teplot od ~ 1100 °C do ~ 1400 °C došlo k poklesu hmotnosti u obou prášků. V případě prášku TZ-3Y byl však hmotnostní úbytek (~ 0,1 hm.%) větší než u TZ-3YB

(~ 0,06 hm.%). Vyšší množství těkavých látek, pravděpodobně na bázi chlóru [29], by tedy mohlo být vysvětlením rozdílného chování těchto dvou prášků.



**Obr. 33** Hmotnostní úbytek (TG) a tepelný tok pro TZ-3Y prášek (ohřev 10°C/min).



**Obr. 34** Hmotnostní úbytek (TG) a tepelný tok pro TZ-3YB prášek (ohřev 10°C/min).

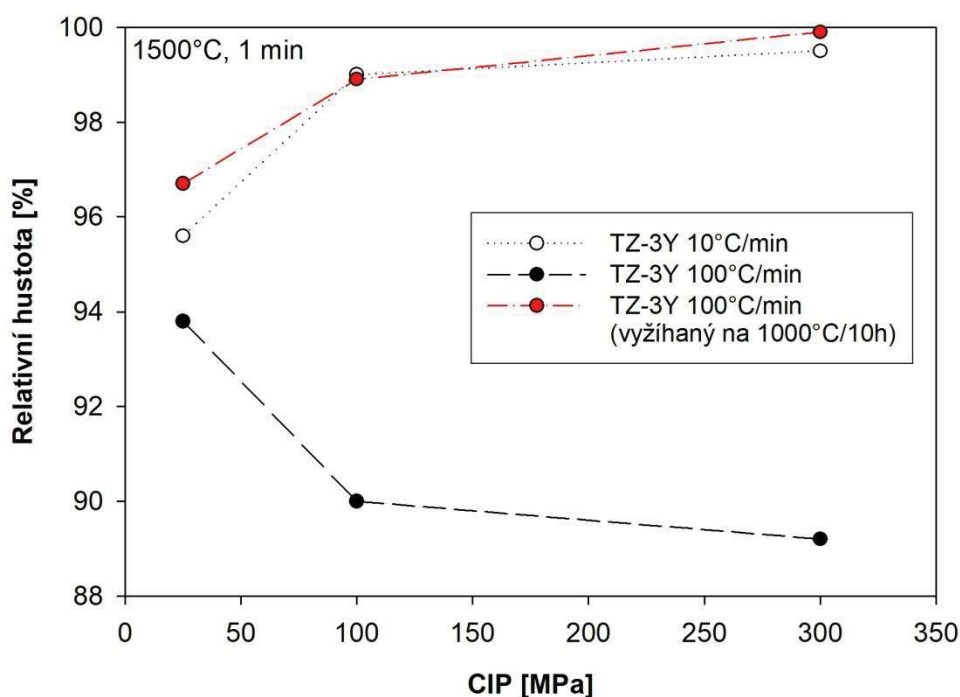
## 5.7 Tepelná úprava TZ-3Y vzorků

Kim a Kim [29] zmiňují tepelné žíhání na teplotě vyšší než 1000 °C jako možnou metodu pro odstranění nečistot na bázi chlóru. Ve snaze dosáhnout vyšších relativních hustot rychle slinutých TZ-3Y vzorků proto byly keramické polotovary kalcinovány (tepelně žíhány) na vzduchu při teplotě 1000 °C po dobu 10 hodin. Kalcinací došlo jen k nepatrnému nárůstu relativní hustoty keramického polotovaru lisovaného 300 MPa, a to ze 49,4 % (Tabulka 7) na 52,8 %. Aplikace rychlého slinování (100 °C/min, 1500 °C, 1 min) u takto upravených vzorků vedla k neočekávaně vysokým hustotám, které byly v rámci chyby srovnatelné nebo dokonce vyšší než hustoty po konvenčním slinování (10 °C/min), jak je uvedeno v Tabulce 13 a na Obr. 35, přičemž nejvyšší hustoty dosáhl vzorek lisovaný tlakem 300 MPa, a to 99,9 % t.d. Všechny tepelně žíhané TZ-3Y vzorky byly po rychlém slinování bez viditelných trhlin a jiných defektů.

**Tabulka 13** Relativní hustoty a otevřená pórovitost slinutých TZ-3Y vzorků bez tepelné úpravy a tepelně upravených při 1000 °C po dobu 10 hodin.

Prášek	CIP [MPa]	10 °C/min, 1500 °C, 1 min			100 °C/min, 1500 °C, 1 min			1000 °C, 10 h 100 °C/min, 1500 °C, 1 min		
		$\rho_{rel}$ [%]	$s$ [%]/ $n$	$v_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$s$ [%]/ $n$	$v_o$ [%]	$\rho_{rel}$ [%]	$s$ [%]/ $n$	$v_o$ [%]
TZ-3Y	25	95,6	0,2/ 2	2,7	93,8	0,2/ 2	3,5	96,7	0,1/ 3	0,5
	100	99,0	0,1/ 2	0,3	90,0	0,1/ 2	0,1	98,9	0,2/ 3	0,0
	300	99,5	0,2/ 2	0,5	89,2	0,1/ 2	0,1	99,9	0,3/ 3	0,1

$s$  - směrodatná odchylka (vztahuje se k  $\rho_{rel}$ ),  $n$  – počet měření

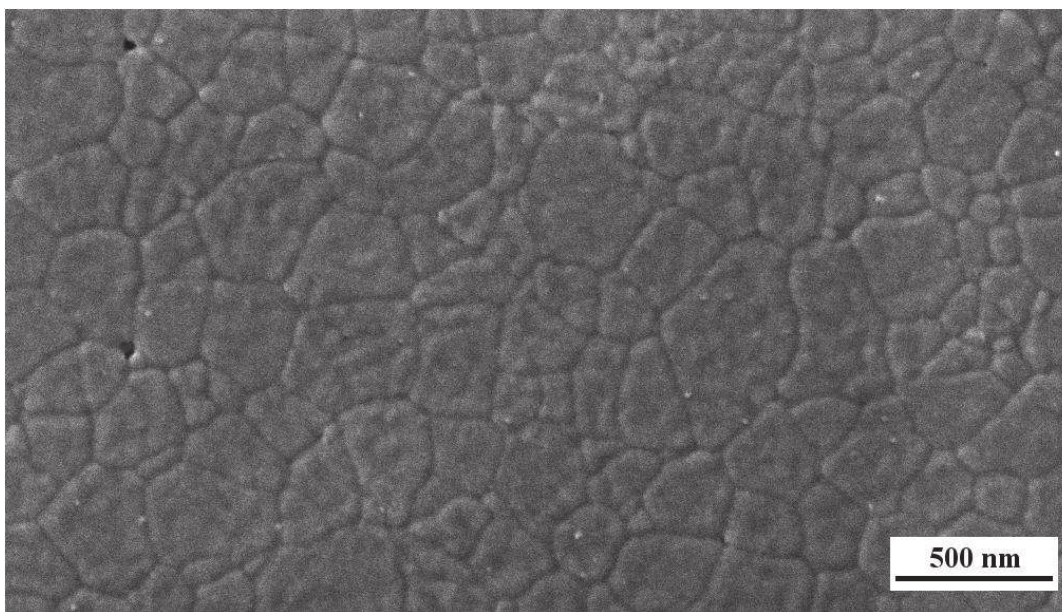


**Obr. 35** Relativní hustoty slinutých TZ-3Y vzorků v závislosti na lisovacím tlaku.



Kalcinace vzorků již při teplotě 1000 °C (rychlost ohřevu 10 °C/min, výdrž 10 hod) tedy vedla k potlačení vzniku core-shell struktury. Otázkou je, jaká teplota a výdrž jsou postačující pro odstranění nečistot na způsobujících tento jev a proto by volba vhodných parametrů kalcinace měla být předmětem dalšího studia.

Velikost zrn byla přibližně 320 nm u konvenčně slinutých vzorků (5 °C/min), viz Příloha. U rychle slinutých vzorků s core-shell strukturou byla výsledná velikost zrn v závislosti na délce slinovacího cyklu v intervalu 200–400 nm, viz Příloha. V případě kalcinovaného vzorku při teplotě 1000 °C po dobu 10 hodin, lisovaného tlakem 300 MPa, bylo dosaženo nejvyšší relativní hustoty (99,9 %) při velikosti zrn 300 nm, to znamená menší než v případě konvenčního slinování. Salamon a kol. [35] provedli beztlaké rychlé slinování (500 °C/min, 1500 °C, 2 min) TZ-3Y prášku v SPS zařízení a dosáhli relativní hustoty 99,0 % při velikosti zrn  $740 \pm 170$  nm. Gómez a kol. [26] získali TZ-3Y vzorky s hustotou vyšší než 99 % t.d. a s velikostí zrn přibližně 200 nm pomocí rychlého ohřevu 500 °C/min na teplotu 1400 °C s výdrží vyšší než 10 minut. Velikost zrn 300 nm při relativní hustotě 99,9 % naznačuje možné výhody rychlého slinování TZ-3Y prášku - dosažení vysokých hustot v krátkém časovém intervalu bez výrazného nárůstu velikosti zrn.



**Obr. 36** Mikrostruktura po tepelném leptání rychle slinutého (100 °C/min, 1500 °C, 1 min) TZ-3Y vzorku kalcinovaného při 1000 °C/10 hod, lisovaného tlakem 300 MPa.

## ZÁVĚR

V předložené diplomové práci bylo studováno rychlé slinování keramických materiálů  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{t-ZrO}_2$  s různou velikostí částic připravených lisovacími tlaky 25–300 MPa. V práci bylo jednoznačně potvrzeno, že rychlé slinování rychlostmi ohřevu až několik set  $^\circ\text{C}/\text{min}$  je účinným nástrojem pro bezdefektní slinutí vzorků o hmotnosti 5 g v krátkém čase, jak pro materiál  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tak i pro materiál  $\text{t-ZrO}_2$ , vyznačující se velmi nízkou tepelnou vodivostí. Až na výjimky byla hustota všech rychle slinutých vzorků menší než hustota po konvenčním slinování, přičemž rozdíl byl u většiny vzorků pouze 0,5–2 %. Tento fakt lze vysvětlit kratším časem stráveným v oblasti slinovacích teplot v případě rychlého slinování. Rychlým slinováním (100  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) byly dále zjištěny následující poznatky:

*$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :*

- AKP-30 vzorky nedosáhly při rychlém ani konvenčním slinování (10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) stádia uzavřené pórovitosti. Příčinou je zřejmě nízký slinovací čas na teplotě 1500  $^\circ\text{C}$ , který je nedostatečný pro slinutí polotovaru složeného z částic o velikosti 270 nm.
- Rychlým slinováním TM-DAR vzorků (velikost částic 150 nm) bylo dosaženo až 99,9 % teoretické hustoty a menší velikosti zrn než při konvenčním slinování.

*Tetragonální  $\text{ZrO}_2$  (dopované 3mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ):*

- Rychlé slinování TZ-3YSB vzorků (velikost částic 140 nm) vedlo k dosažení relativních hustot až 97,8 % a velikosti zrn 330 nm, tzn., že ve srovnání s konvenčním slinováním byly získány porovnatelné hustoty a velikosti zrn, avšak za výrazně kratší dobu.
- Rychlým slinováním TZ-3YB vzorků (velikost částic 60 nm) bylo dosaženo relativní hustoty 98,5 %, tedy jen o 0,8 % nižší než konvenčním slinováním, přičemž bylo možné tento rozdíl téměř eliminovat prodloužením výdrže na slinovací teplotě (1500  $^\circ\text{C}$ ) o 10 min.
- Slinování TZ-3Y vzorků lisovaných tlakem  $\geq 50$  MPa rychlostí ohřevu  $> 10$   $^\circ\text{C}/\text{min}$  vedlo ke vzniku gradientní core-shell struktury tvořené hutnou vnější vrstvou a porézním středem vzorku. Hlavní příčina tohoto jevu byla až doposud spojována s teplotními gradienty vznikajícími v důsledku rychlého ohřevu [24]. V této práci bylo prokázáno, že primární příčinou vzniku core-shell struktury byly nečistoty, pravděpodobně na bázi chloru, které po uzavření povrchových pórů vedly k nárůstu tlaku uvnitř vzorku. Zvyšující se tlak působil proti postupu hutné vrstvy směrem do středu vzorku a nakonec způsobil její zastavení, čímž došlo k zastavení zhutňování vzorku. U kalcinovaných vzorků (1000  $^\circ\text{C}/10$  hod) uvedený jev nenastal a rychlým slinováním na teplotu 1500  $^\circ\text{C}$  bylo dosaženo až 99,9 % teoretické hustoty a jemnozrnné homogenní mikrostruktury.

Uvedené výsledky mají význam jak pro keramický průmysl (zkrácení celkového času vlivem zkrácení doby ohřevu), tak i pro teoretické výpočty přenosu tepla při rychlém slinování. Přestože dosavadní znalosti předpokládaly u rychle slinovaných vzorků možný

vznik gradientní struktury s hutnou povrchovou vrstvou a porézním středem (tzv. core-shell struktury), v této práci bylo prokázáno, že přítomnost core-shell struktury není primárně způsobena teplotním gradientem vznikajícím při rychlém ohřevu a lze ji eliminovat tepelným zpracováním vzorků.

## CITACE

- [1] HOTZA, Dachamir, Daniel GARCÍA a Ricardo CASTRO. Obtaining highly dense YSZ nanoceramics by pressureless, unassisted sintering. *International Materials Reviews*. 2015, 60(7), 353-375. DOI: 10.1179/1743280415Y.0000000005. ISSN 0950-6608.
- [2] TRUNEC, M., K. MACA a R. CHMELIK. Polycrystalline alumina ceramics doped with nanoparticles for increased transparency. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, 35(3), 1001-1009. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.041. ISSN 09552219.
- [3] KANG, S.-J. Sintering: densification, grain growth, and microstructure. 1st ed. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005, 265 s. ISBN 07-506-6385-5.
- [4] CHEN, I.-Wei a X.-H. WANG. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*. 2000, 404(6774), 168-171. DOI: 10.1038/35004548. ISSN 0028-0836.
- [5] HUCKABEE, M. a H. PALMOUR III. Rate controlled sintering of fine-grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *American Ceramic Society Bulletin*. 1972, 51, 574-576.
- [6] POLOTAI, A., K. BREECE, E. DICKEY, C. RANDALL a A. RAGULYA. A Novel Approach to Sintering Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005, 88(11), 3008-3012. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00552.x. ISSN 0002-7820.
- [7] HARMER, M. a R. BROOK. Fast firing – microstructural benefits. *J. Br. Ceram. Soc.* 1981, 80(5), 147-148.
- [8] GARCÍA, D., A. KLEIN a D. HOTZA. Advanced Ceramics with Dense and Fine-grained Microstructures through Fast Firing. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2012, 30(3), 273-281. ISSN 1606-5131.
- [9] SALAMON, D., R. KALOUSEK, J. ZLÁMAL a K. MACA. Role of conduction and convection heat transfer during rapid crack-free sintering of bulk ceramic with low thermal conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, 36(12), 2955-2959. ISSN 0955-2219.
- [10] KALOUSEK, R., J. SPOUSTA, J. ZLÁMAL, P. DUB, T. ŠIKOLA, Z. SHEN, D. SALAMON a K. MACA. Rapid heating of zirconia nanoparticle-powder compacts by infrared radiation heat transfer. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017, 37(3), 1067-1072. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.004. ISSN 09552219.
- [11] SALAMON, D., R. KALOUSEK, K. MACA, Z. SHEN a V. JAYARAM. Rapid Grain Growth in 3Y-TZP Nanoceramics by Pressure-Assisted and Pressure-Less SPS. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015, 98(12), 3706-3712. DOI: 10.1111/jace.13837. ISSN 00027820.
- [12] BINNER, J. a kol. Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, 28(5), 973-977. ISSN 0955-2219.
- [13] RAHAMAN, M. Ceramic processing and sintering. 2nd ed. New York: M. Dekker, 2003, 875 s. ISBN 08-247-0988-8.
- [14] CALLISTER, W. a D. RETHWISCH. Materials science and engineering: an introduction. 8th ed. New York: John Wiley, 2010, 885 s. ISBN 0470419970.

- [15] RICHERSON, D. Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design. 2nd ed. New York: M. Dekker, 1992, 860 s. ISBN 08-247-8634-3.
- [16] KINGERY, W., H. BOWEN a D. UHLMANN. Introduction to ceramics. 2d ed. New York: Wiley, 1976, 1056 s. ISBN 978-0-471-47860-7.
- [17] MAYO, M. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. *International Materials Reviews*. 1996, 41(3), 85-115. DOI: 10.1179/095066096790326039. ISSN 09506608.
- [18] SPUSTA, T., J. SVOBODA a K. MACA. Study of pore closure during pressure-less sintering of advanced oxide ceramics. *Acta Materialia*. 2016, 115, 347-353. ISSN 1359-6454.
- [19] MACA, K., V. POUCHLÝ a P. ŽALUD. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010, 30(2), 583-589. ISSN 0955-2219.
- [20] HAREESH, U. a R. JOHNSON. Rate Controlled Sintering: A Unique Concept for Microstructural Control. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2014, 66(4), 157-166. DOI: 10.1080/0371750X.2007.11012271. ISSN 0371-750x.
- [21] RAGULYA, A.V. Rate-controlled synthesis and sintering of nanocrystalline barium titanate powder. *Nanostructured Materials*. 1998, 10(3), 349-355. DOI: 10.1016/S0965-9773(98)00075-0. ISSN 09659773.
- [22] Prinzipieller Aufbau der Sinteranlagen zur Sinterung mit überlagertem Druck bzw. zur feldunterstützten Sinterung. In: Forschungszentrum Jülich - Materials Development [online]. b.r. [cit. 2017-05-28]. Dostupné z: [url.cz/StjnJ](http://url.cz/StjnJ)
- [23] RAGULYA, A. Consolidation of ceramic nanopowders. *Advances in Applied Ceramics*. 2013, 107(3), 118-134. DOI: 10.1179/174367608X318844. ISSN 1743-6753.
- [24] CHEN, D.-J. a M. MAYO. Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996, 79(4), 906-912. ISSN 0002-7820.
- [25] GARCÍA, D., J. SEIDEL, R. JANSSEN a N. CLAUSSEN. Fast Firing of Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. 1995, 15(10), 935-938. ISSN 0955-2219.
- [26] GÓMEZ, S.Y., A.L. DA SILVA, D. GOUVêA, R.H.R. CASTRO a D. HOTZA. Nanocrystalline yttria-doped zirconia sintered by fast firing. *Materials Letters*. 2016, 166, 196-200. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.12.042. ISSN 0167577x.
- [27] JI, W., B. PARKER, S. FALCO, J.Y. ZHANG, Z.Y. FU a R.I. TODD. Ultra-fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric field. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017, 37(6), 2547-2551. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.033. ISSN 09552219.
- [28] POSSAMAI, Talita, Renato OBA, Vicente NICOLAU, Dachamir HOTZA, Daniel GARCÍA a J. HALLORAN. Numerical Simulation of the Fast Firing of Alumina in a Box Furnace. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012, 95(12), 3750-3757. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05432.x. ISSN 00027820.
- [29] KIM, Do-Hyeong a Chong KIM. Entrapped Gas Effect in the Fast Firing of Yttria-Doped Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, 75(3), 716-718. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb07865.x. ISSN 0002-7820.



- [30] SLAMOVICH, Elliott a Frederick LANGE. Densification of Large Pores: I, Experiments. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, 75(9), 2498-2508. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05603.x. ISSN 0002-7820.
- [31] GARCÍA, Daniel, Dachamir HOTZA a Rolf JANSSEN. Building a Sintering Front through Fast Firing. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2011, 8(6), 1486-1493. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2011.02609.x. ISSN 1546542x.
- [32] PRAJZLER, Vladimír. Rychlé slinování pokročilých keramických materiálů. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2015, 47 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce Karel Maca.
- [33] MENDELSON, M. Average grain size in polycrystalline ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1969, 52, 443-446.
- [34] BODIŠOVÁ, K., P. ŠAJGALÍK, D. GALUSEK a P. ŠVANČÁREK. Two-Stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, 90(1), 330-332. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01408.x. ISSN 0002-7820.
- [35] SALAMON, D., K. MACA a Z. SHEN. Rapid sintering of crack-free zirconia ceramics by pressure-less spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2012, 66(11), 899-902. ISSN 1359-6462.
- [36] TRUNEC, M. a K. MACA. Compaction and Pressureless Sintering of Zirconia Nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, 90(9), 2735-2740. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01781.x. ISSN 2735-2740.
- [37] BENGISU, M. *Engineering ceramics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. ISBN 978-366-2043-509.
- [38] NIEH, T. a J. WADSWORTH. Superplastic Behavior of a Fine-Grained, Yttria-Stabilized, Tetragonal Zirconia Polycrystal (Y-TZP). *Acta Metall. Mater.* 1990, 38, 1121-1133.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<b>Zkratka</b>	<b>Popis</b>
<b>AKP-30</b>	označení vzorků z hexagonálního oxidu hlinitého s velikostí částic 270 nm
<b>CIP</b>	cold isostatic pressing (izostatické lisování za studena)
<b>E-C</b>	evaporation-condensation (odpařování a kondenzace)
<b>GB</b>	grain boundary diffusion (difuze po hranicích zrn)
<b>HIP</b>	hot isostatic pressing (izostatické lisování za horka)
<b>HP</b>	hot pressing (lisování za horka)
<b>ITO</b>	indium tin oxide
<b>SD</b>	surface diffusion (povrchová difuze)
<b>SPS</b>	spark plasma sintering (slinování pomocí plazmatu)
<b>PF</b>	plastic flow (plastický tok)
<b>PFN</b>	lead iron niobate
<b>PMN</b>	lead magnesium niobate
<b>PZT</b>	lead zirconate titanate
<b>TG</b>	hmotnostní úbytek
<b>TGA</b>	termogravimetrická analýza
<b>TM-DAR</b>	označení vzorků z hexagonálního oxidu hlinitého s velikostí částic 150 nm
<b>TZ-3Y</b>	označení vzorků z tetragonálního oxidu zirkoničitého s velikostí částic 80 nm
<b>TZ-3YB</b>	označení vzorků z tetragonálního oxidu zirkoničitého s velikostí částic 60 nm
<b>TZ-3YSB</b>	označení vzorků z tetragonálního oxidu zirkoničitého s velikostí částic 140 nm
<b>UNI</b>	uniaxial pressing (jednoosé lisování)
<b>VD</b>	volume diffusion (difuze mřížkou)
<b>YAG</b>	yttrium aluminium garnet
<b>c-ZrO<sub>2</sub></b>	kubický oxid zirkoničitý
<b>t-ZrO<sub>2</sub></b>	tetragonální oxid zirkoničitý
<b>předlis.</b>	předlisováno jednoosým lisováním
<b>t.d.</b>	theoretical density (teoretická hustota)
<b><math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	hexagonální oxid hlinitý



Symbol	Jednotka	Popis
A	$[m^4 \cdot s^{-1}]$	materiálová konstanta
G	[m]	velikost zrn
Q	[J]	aktivační energie
$\dot{Q}$	[W]	množství energie za jednotku času
K	$[W/m \cdot K]$	tepelná vodivost
R	$[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$	univerzální plynová konstanta
S	$[m^2]$	plocha povrchu částic
T	[K]	teplota
n	[-]	počet měření
r	[m]	poloměr pórů
s	[%]	směrodatná odchylka
t	[s]	čas
$v_o$	[%]	otevřená pórovitost
x	[m]	tloušťka rostoucí hutné vrstvy
$\rho$	[-]	relativní hustota v intervalu 0 až 1
$\rho_{0rel}$	[%]	relativní hustota green body
$\rho_{rel}$	[%]	relativní hustota slinutého vzorku

## SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1** Schéma průběhu jednoosého lisování.
- Obr. 2** Typický gradient hustoty jednoose lisovaného keramického polotovaru.
- Obr. 3** Tvorba trhlin při jednoosém lisování.
- Obr. 4** Základní jevy při slinování práškových materiálů.
- Obr. 5** Mechanismy transportu hmoty během slinovacího procesu.
- Obr. 6** Fáze slinovacího procesu.
- Obr. 7** Dvojstupňové slinování  $Y_2O_3$ .
- Obr. 8** Porovnání konvenčního slinování a slinování s kontrolovanou rychlostí ohřevu.
- Obr. 9** Schéma aparátu pro lisování za horka (HP), izostatické lisování za tepla (HIP) a slinování pomocí jiskrového plazmatu (SPS).
- Obr. 10** Lisování za horka - typický průběh slinovacího procesu.
- Obr. 11** Schéma mikrostruktury po lisování za horka a konvenčním slinování.
- Obr. 12** Vliv rychlosti ohřevu na zhutňování nanokrystalického t-ZrO<sub>2</sub>.
- Obr. 13** Závislost relativní hustoty keramických polotovarů a slinutých těles na lisovacím tlaku u rychle slinutého TZ-3Y prášku.
- Obr. 14** Snímek ze SEM znázorňující pohyb rozhraní hutná vrstva – porézní střed vzorku ve směru od povrchu vzorku do jeho středu.
- Obr. 15** Schéma odporové pece s výsuvným dnem.
- Obr. 16** Distribuce velikosti pórů v keramickém polotovaru TZ-3Y vzorků.
- Obr. 17** Relativní hustoty slinutých AKP-30 vzorků v závislosti na lisovacím tlaku keramického polotovaru.
- Obr. 18** Relativní hustoty slinutých TM-DAR vzorků v závislosti na lisovacím tlaku keramického polotovaru.
- Obr. 19** Relativní hustoty slinutých TZ-3YSB vzorků v závislosti na lisovacím tlaku keramického polotovaru.
- Obr. 20** Mikrostruktura po tepelném leptání konvenčně slinutého TZ-3YSB vzorku.
- Obr. 21** Mikrostruktura po tepelném leptání rychle slinutého TZ-3YSB vzorku.
- Obr. 22** Bezdefektní rychle slinuté TZ-3Y vzorky a původní keramický polotovar.
- Obr. 23** Relativní hustoty slinutých TZ-3Y a TZ-3YB vzorků v závislosti na lisovacím tlaku keramického polotovaru.
- Obr. 24** Relativní hustoty slinutých TZ-3YB vzorků v závislosti na rychlosti ohřevu a lisovacím tlaku.
- Obr. 25** Hodnocení přítomnosti core-shell struktury pomocí metody penetrace fixem.
- Obr. 26** Schematické znázornění tvaru keramických polotovarů vyrobených z původních jednoose předlisovaných a následně izostaticky lisovaných tablet.
- Obr. 27** Vliv rychlosti ohřevu na relativní hustoty slinutých TZ-3Y vzorků.
- Obr. 28** Vývoj relativní hustoty a podílu otevřené pórovitosti TZ-3Y vzorků lisovaných tlakem 25 MPa v závislosti na výšce slinovací teploty.
- Obr. 29** Vývoj relativní hustoty a podílu otevřené pórovitosti TZ-3Y vzorků lisovaných tlakem 50 MPa v závislosti na výšce slinovací teploty.
- Obr. 30** Vývoj relativní hustoty a podílu otevřené pórovitosti TZ-3Y vzorků lisovaných tlakem 300 MPa v závislosti na výšce slinovací teploty.

- Obr. 31** Závislost relativní hustoty na hmotnosti rychle slinutých TZ-3Y vzorků (tvaru tablet) s core-shell strukturou.
- Obr. 32** Tloušťka hutné vnější slupky v závislosti na poloze vzorku v peci.
- Obr. 33** Hmotnostní úbytek (TG) a tepelný tok pro TZ-3Y prášek.
- Obr. 34** Hmotnostní úbytek (TG) a tepelný tok pro TZ-3YB prášek.
- Obr. 35** Relativní hustoty slinutých TZ-3Y vzorků v závislosti na lisovacím tlaku.
- Obr. 36** Mikrostruktura po tepelném leptání rychle slinutého TZ-3Y vzorku kalcinovaného při 1000 °C/10 hod, lisovaného tlakem 300 MPa.

## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1</b>	Přehled tvarovacích metod keramických prášků.
<b>Tabulka 2</b>	Topné elementy využívané v elektrických odporových pecích.
<b>Tabulka 3</b>	Použité práškové keramické materiály.
<b>Tabulka 4</b>	Přehled provedených slinovacích cyklů.
<b>Tabulka 5</b>	Parametry broušení a leštění vzorků.
<b>Tabulka 6</b>	Přehled slinutých vzorků, u kterých byla hodnocena střední velikost zrn.
<b>Tabulka 7</b>	Relativní hustoty keramických polotovarů.
<b>Tabulka 8</b>	Relativní hustoty a otevřená pórovitost slinutých AKP-30 a TM-DAR vzorků.
<b>Tabulka 9</b>	Relativní hustoty a otevřená pórovitost slinutých TZ-3YSB vzorků
<b>Tabulka 10</b>	Relativní hustoty a otevřená pórovitost slinutých TZ-3Y a TZ-3YB vzorků
<b>Tabulka 11</b>	Přehled relativních hustot a hodnot otevřené pórovitosti rychle slinutých TZ-3Y vzorků, před a po rozříznutí.
<b>Tabulka 12</b>	Relativní hustoty a hodnoty otevřené pórovitosti rychle slinutých TZ-3Y vzorků v závislosti na výšce slinovací teploty.
<b>Tabulka 13</b>	Relativní hustoty a otevřená pórovitost slinutých TZ-3Y vzorků bez tepelné úpravy a tepelně upravených při 1000 °C po dobu 10 hodin.
<b>Tabulka 14</b>	Seznam všech provedených experimentů a jejich vyhodnocení.

## PŘÍLOHA

**Tabulka 14** Seznam všech provedených experimentů a jejich vyhodnocení.

Keramický prášek	Lisovací tlak [MPa]	Rychlost ohřevu [°C/min]	Slinovací teplota [°C]	Výdrž [min]	Rychlost ochlazování [°C/min]	Relativní hustota [%]	Směrodatná odchylka [%] (ze 2 měření)	Otevřená pórovitost [%]	Velikost zrn [nm]	Směrodatná odchylka [nm]/ počet měření
AKP-30	25	10	1500	1	100	<b>87,7</b>	0,1	12,7		
AKP-30	50	10	1500	1	100	<b>90,0</b>	0,2	10,3		
AKP-30	100	10	1500	1	100	<b>91,0</b>	0,1	9,1		
AKP-30	200	10	1500	1	100	<b>91,9</b>	0,1	8,1		
AKP-30	300	10	1500	1	100	<b>92,5</b>	0,1	7,4		
AKP-30	25	100	1500	1	100	<b>85,9</b>	0,0	14,4		
AKP-30	50	100	1500	1	100	<b>87,8</b>	0,1	12,5		
AKP-30	100	100	1500	1	100	<b>88,7</b>	0,0	11,4		
AKP-30	200	100	1500	1	100	<b>90,1</b>	0,0	10,0		
AKP-30	300	100	1500	1	100	<b>90,3</b>	0,1	9,7		
AKP-30	25	200	1500	1	100	<b>84,5</b>	0,0	15,7		
AKP-30	50	200	1500	1	100	<b>86,7</b>	0,1	13,5		
AKP-30	100	200	1500	1	100	<b>88,6</b>	0,0	11,5		
AKP-30	200	200	1500	1	100	<b>89,6</b>	0,3	10,5		
AKP-30	300	200	1500	1	100	<b>89,6</b>	0,0	10,3		
TM-DAR	25	10	1500	1	100	<b>96,8</b>	0,1	0,2		
TM-DAR	50	10	1500	1	100	<b>98,9</b>	0,1	0,1		
TM-DAR	100	10	1500	1	100	<b>99,5</b>	0,0	0,1		
TM-DAR	200	10	1500	1	100	<b>99,9</b>	0,2	0,0		
TM-DAR	300	10	1500	1	100	<b>99,9</b>	0,1	0,1	4820 <sup>1)</sup> 4950 <sup>2)</sup>	920/18 1030/18
TM-DAR	25	100	1500	1	100	<b>96,4</b>	0,0	1,5		
TM-DAR	50	100	1500	1	100	<b>98,6</b>	0,0	0,1		
TM-DAR	100	100	1500	1	100	<b>99,3</b>	0,1	0,2		
TM-DAR	200	100	1500	1	100	<b>99,5</b>	0,0	0,2		
TM-DAR	300	100	1500	1	100	<b>99,6</b>	0,1	0,2		
TM-DAR	25	200	1500	1	100	<b>96,7</b>	0,0	0,9		
TM-DAR	50	200	1500	1	100	<b>99,3</b>	0,0	0,1		
TM-DAR	100	200	1500	1	100	<b>99,9</b>	0,0	0,1		
TM-DAR	200	200	1500	1	100	<b>100,1</b>	0,0	0,1		
TM-DAR	300	200	1500	1	100	<b>100,1</b>	0,0	0,1	2630 <sup>1)</sup> 2710 <sup>2)</sup>	420/18 360/18

Keramický prášek	Lisovací tlak [MPa]	Rychlost ohřevu [°C/min]	Slinovací teplota [°C]	Výdrž [min]	Rychlost ochlazování [°C/min]	Relativní hustota [%]	Směrodatná odchylka [%] (ze 2 měření)	Otevřená pórovitost [%]	Velikost zrn [nm]	Směrodatná odchylka [nm]/ počet měření
TZ-3YSB	25	10	1500	1	100	<b>87,9</b>	0,1	11,3	344 <sup>1)</sup> 339 <sup>2)</sup>	37/30 36/30
TZ-3YSB	50	10	1500	1	100	<b>92,8</b>	0,1	3,1		
TZ-3YSB	100	10	1500	1	100	<b>95,6</b>	0,1	0,3		
TZ-3YSB	200	10	1500	1	100	<b>97,8</b>	0,1	0,4		
TZ-3YSB	300	10	1500	1	100	<b>98,5</b>	0,1	0,4		
TZ-3YSB	25	100	1500	1	100	<b>86,8</b>	0,1	12,8	309 <sup>1)</sup> 324 <sup>2)</sup>	33/30 25/30
TZ-3YSB	50	100	1500	1	100	<b>91,8</b>	0,4	5,5		
TZ-3YSB	100	100	1500	1	100	<b>94,8</b>	0,2	0,3		
TZ-3YSB	200	100	1500	1	100	<b>97,0</b>	0,1	0,3		
TZ-3YSB	300	100	1500	1	100	<b>97,8</b>	0,1	0,3		
TZ-3YSB	25	200	1500	1	100	<b>86,0</b>	0,1	13,7		
TZ-3YSB	50	200	1500	1	100	<b>90,9</b>	0,1	6,9		
TZ-3YSB	100	200	1500	1	100	<b>94,0</b>	0,1	0,9		
TZ-3YSB	200	200	1500	1	100	<b>96,5</b>	0,2	0,4		
TZ-3YSB	300	200	1500	1	100	<b>97,6</b>	0,2	0,2		
TZ-3YB	50	10	1500	1	100	<b>96,6</b>	0,2	0,1		
TZ-3YB	100	10	1500	1	100	<b>97,7</b>	0,1	0,0		
TZ-3YB	300	10	1500	1	100	<b>98,5</b>	0,1	0,0		
TZ-3YB	50	100	1500	1	100	<b>96,6</b>	0,1	0,0		
TZ-3YB	100	100	1500	1	100	<b>96,9</b>	0,3	0,3		
TZ-3YB	300	100	1500	1	100	<b>98,6</b>	0,0	0,0		
TZ-3YB	100	100	1500	10	100	<b>98,5</b>	0,4	0,0		
TZ-3YB	300	100	1500	10	100	<b>99,2</b>	0,2	0,1		
TZ-3YB	50	200	1500	1	100	<b>99,3</b>	0,3	0,1		
TZ-3YB	100	200	1500	1	100	<b>95,8</b>	0,0	0,0		
TZ-3YB	300	200	1500	1	100	<b>96,9</b>	0,0	0,0		
TZ-3YB	50	200	1500	1	100	<b>98,3</b>	0,1	0,0		
TZ-3YB	100	200	1500	1	100	<b>96,7</b>	0,0	0,0		
TZ-3YB	300	200	1500	1	100	<b>97,7</b>	0,0	0,0		
TZ-3YB	50	500	1500	1	100	<b>99,0</b>	0,1	0,0		
TZ-3YB	100	500	1500	1	100	<b>99,1</b>	0,2	0,0		
TZ-3YB	300	500	1500	1	100	<b>99,3</b>	0,1	0,0		

Keramický prášek	Lisovací tlak [MPa]	Rychlost ohřevu [°C/min]	Slinovací teplota [°C]	Výdrž [min]	Rychlost ochlazování [°C/min]	Relativní hustota [%]	Směrodatná odchylka [%] (ze 2 měření)	Otevřená pórovitost [%]	Velikost zrn [nm]	Směrodatná odchylka [nm]/ počet měření
TZ-3Y	50	5	1500	1	5	<b>98,4</b>	0,2	0,0	324 <sup>1)</sup> 323 <sup>2)</sup>	48/75 41/40
TZ-3Y	25	10	1500	1	100	<b>95,6</b>	0,2	2,7		
TZ-3Y	100	10	1500	1	100	<b>99,0</b>	0,1	0,3		
TZ-3Y	300	10	1500	1	100	<b>99,5</b>	0,2	0,5		
TZ-3Y	25	15	1500	1	100	<b>97,6</b>	0,0	0,0		
TZ-3Y	100	15	1500	1	100	<b>95,6</b>	0,2	0,1		
TZ-3Y	300	15	1500	1	100	<b>91,2</b>	0,1	0,0		
TZ-3Y	25	20	1500	1	100	<b>96,4</b>	0,1	1,9		
TZ-3Y	50	20	1500	1	100	<b>92,9</b>	0,2	0,0		
TZ-3Y	100	20	1500	1	100	<b>90,3</b>	0,0	0,0		
TZ-3Y	300	20	1500	1	100	<b>87,8</b>	0,0	0,0		
TZ-3Y	25	50	1500	0,3	50	<b>94,5</b>	0,0	2,8		
TZ-3Y	50	50	1500	0,3	50	<b>89,4</b>	0,0	0,1		
TZ-3Y	100	50	1500	0,3	50	<b>87,5</b>	0,1	0,0		
TZ-3Y	300	50	1500	0,3	50	<b>86,3</b>	0,0	0,0		
TZ-3Y	25	50	1500	1	100	<b>94,3</b>	0,0	3,0		
TZ-3Y	50	50	1500	1	100	<b>88,3</b>	0,0	0,0		
TZ-3Y	100	50	1500	1	100	<b>87,1</b>	0,0	0,1		
TZ-3Y	300	50	1500	1	100	<b>86,2</b>	0,1	0,0		
TZ-3Y	50	100	1250	0	100	<b>68,3</b>	0,0	31,7		
TZ-3Y	300	100	1250	0	100	<b>82,0</b>	0,0	18,0		
TZ-3Y	50	100	1270	0	100	<b>74,9</b>	0,1	25,0		
TZ-3Y	300	100	1270	0	100	<b>85,2</b>	0,1	13,3		
TZ-3Y	50	100	1300	0	100	<b>80,3</b>	0,1	19,6		
TZ-3Y	300	100	1300	0	100	<b>88,2</b>	0,0	1,3		
TZ-3Y	100	100	1300	0	100	<b>83,3</b>	0,1	16,0		
TZ-3Y	50	100	1350	0	100	<b>87,7</b>	0,1	10,8		
TZ-3Y	100	100	1350	0	100	<b>87,8</b>	0,1	0,5		
TZ-3Y	300	100	1350	0	100	<b>88,6</b>	0,2	0,0		
TZ-3Y	50	100	1400	0	100	<b>88,3</b>	0,1	0,2		
TZ-3Y	25	100	1400	1	100	<b>88,6</b>	0,0	10,0		
TZ-3Y	100	100	1400	1	100	<b>88,9</b>	0,0	0,1		
TZ-3Y	300	100	1400	1	100	<b>88,2</b>	0,0	0,1		
TZ-3Y	25	100	1500	0,3	100	<b>91,9</b>	0,0	4,5		
TZ-3Y	50	100	1500	0,3	100	<b>85,8</b>	0,0	0,1		
TZ-3Y	100	100	1500	0,3	100	<b>85,7</b>	0,0	0,0		
TZ-3Y	300	100	1500	0,3	100	<b>85,5</b>	0,0	0,2		



Keramický prášek	Lisovací tlak [MPa]	Rychlost ohřevu [°C/min]	Slinovací teplota [°C]	Výdrž [min]	Rychlost ochlazování [°C/min]	Relativní hustota [%]	Směrodatná odchylka [%] (ze 2 měření)	Otevřená pórovitost [%]	Velikost zrn [nm]	Směrodatná odchylka [nm]/ počet měření
TZ-3Y	25	100	1500	1	100	93,7 <sup>3)</sup>		3,1 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	50	100	1500	1	100	90,7 <sup>3)</sup>		0,8 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	50	100	1500	1	100	90,7 <sup>3)</sup>		0,5 <sup>3)</sup>	391	56/25
TZ-3Y	100	100	1500	1	100	89,3 <sup>3)</sup>		0,2 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	200	100	1500	1	100	88,7 <sup>3)</sup>		0,1 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	300	100	1500	1	100	87,7 <sup>3)</sup>		0,1 <sup>3)</sup>	410	49/25
TZ-3Y	25	100	1500	1	100	93,8	0,1	3,5		
TZ-3Y	100	100	1500	1	100	90,0	0,1	0,1		
TZ-3Y	300	100	1500	1	100	89,2	0,1	0,1		
TZ-3Y	25	100	1500	1	100	96,7	0,0	0,5		
TZ-3Y	100	100	1500	1	100	98,9	0,1	0,0		
TZ-3Y	300	100	1500	1	100	99,9	0,2	0,1		
TZ-3Y	50	200	1500	0,3	200	85,5	0,0	0,0	296 <sup>1)</sup> 278 <sup>2)</sup>	46/30 39/25
TZ-3Y	300	200	1500	0,3	200	88,6	0,0	0,0	324 <sup>1)</sup> 341 <sup>2)</sup>	43/25 53/25
TZ-3Y	25	200	1500	1	100	90,3 <sup>3)</sup>		6,6 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	50	200	1500	1	100	86,4 <sup>3)</sup>		0,6 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	50	200	1500	1	100	86,7 <sup>3)</sup>		0,8 <sup>3)</sup>	380 357	67/20 63/25
TZ-3Y	100	200	1500	1	100	85,8 <sup>3)</sup>		0,5 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	200	200	1500	1	100	85,0 <sup>3)</sup>		0,5 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	300	200	1500	1	100	85,3 <sup>3)</sup>		0,2 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	25	200	1500	1	100	93,4	0,2	3,7	345	47/35
TZ-3Y	100	200	1500	1	100	88,5	0,0	0,1		
TZ-3Y	300	200	1500	1	100	89,6	0,1	0,2	394	47/35
TZ-3Y	25	200	1500	10	100	93,4 <sup>3)</sup>		3,9 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	50	200	1500	10	100	88,0 <sup>3)</sup>		0,1 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	50	200	1500	10	100	88,3 <sup>3)</sup>		0,7 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	100	200	1500	10	100	85,7 <sup>3)</sup>		0,4 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	200	200	1500	10	100	84,4 <sup>3)</sup>		0,3 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	300	200	1500	10	100	85,4 <sup>3)</sup>		0,1 <sup>3)</sup>		
TZ-3Y	25	500	1500	0,3	500	87,3	0,0	10,1		
TZ-3Y	50	500	1500	0,3	500	86,8	0,0	0,1		
TZ-3Y	50	500	1500	0,3	500	84,4	0,2	3,8	294 <sup>1)</sup> 274 <sup>2)</sup>	47/25 35/30
TZ-3Y	300	500	1500	0,3	500	89,1	0,0	0,0	297 <sup>1)</sup> 352 <sup>2)</sup>	35/25 55/25

Keramický prášek	Lisovací tlak [MPa]	Rychlost ohřevu [°C/min]	Slinovací teplota [°C]	Výdrž [min]	Rychlost ochlazování [°C/min]	Relativní hustota [%]	Směrodatná odchylka [%] (ze 2 měření)	Otevřená pórovitost [%]	Velikost zrn [nm]	Směrodatná odchylka [nm]/ počet měření
TZ-3Y	25	1000	1500	0,3	1000	<b>84,2</b>	0,1	14,9		
TZ-3Y	50	1000	1500	0,3	1000	<b>87,0</b>	0,0	0,1		
TZ-3Y	300	1000	1500	0,3	1000	<b>89,1</b>	0,0	0,0		
TZ-3Y	50	1000	1500	0,3	1000	<b>89,2</b>	0,1	0,1	280 <sup>1)</sup>	49/45
									204 <sup>2)</sup>	15/15
TZ-3Y	300	1000	1500	0,3	1000	<b>88,7</b>	0,1	0,0	295 <sup>1)</sup>	40/30
									287 <sup>2)</sup>	46/30
TZ-3Y	50	1000	1500	0,3	1000	<b>87,1</b>	0,0	5,7		
TZ-3Y	300	1000	1500	0,3	1000	<b>91,7</b>	0,0	0,1		
TZ-3Y	50	2000	1500	0,3	2000	<b>81,7</b>	0,2	17,5	265 <sup>1)</sup>	52/40
									215 <sup>2)</sup>	23/25
TZ-3Y	300	2000	1500	0,3	2000	<b>88,2</b>	0,1	0,0	243 <sup>1)</sup>	34/25
									270 <sup>2)</sup>	36/25

<sup>1)</sup> hodnocen střed vzorku

<sup>2)</sup> hodnocen okraj vzorku

<sup>3)</sup> citováno z [32]